



**ANA CARINA
TAVARES QUINTELA
DOS SANTOS**

**MATURAÇÃO DE LAMAS VULCÂNICAS
AÇORIANAS E SUA APLICAÇÃO EM PELOTERAPIA**



**ANA CARINA
TAVARES QUINTELA
DOS SANTOS**

**MATURAÇÃO DE LAMAS VULCÂNICAS AÇORIANAS
E SUA APLICAÇÃO EM PELOTERAPIA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Tavares Fernandes Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e sob a co-orientação do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio (Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/27315/2006).

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e marido pelo incentivo e incansável apoio.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Frederico José Teixeira
professor catedrático da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor Victor Hugo Lecoq de Lacerda Forjaz
professor catedrático jubilado da Universidade dos Açores

Prof. Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Isabel Garrido Prudêncio
investigadora principal com agregação do Instituto Tecnológico Nuclear

Prof. Doutor José Martins de Carvalho
professor coordenador do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Prof. Doutora Salomé Fernandes Pinheiro de Almeida
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A realização do presente trabalho não teria sido possível sem o apoio de muitas pessoas que, ao longo deste percurso, estiveram presentes e às quais não poderia deixar de expressar o meu mais sincero obrigada!

Ao Professor Doutor Fernando Rocha, orientador científico deste projecto por, antes de mais, me ter encaminhado neste desafio. O seu incentivo, empenho e orientação foram, sem dúvida, fulcrais ao longo de todo o trabalho.

Ao Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, co-orientador desta tese, agradeço o empenho e orientação e as palavras incentivadoras e animadoras que me ajudaram em momentos menos bons.

À Professora Doutora Salomé F.P. Almeida por me ter iniciado na investigação das diatomáceas. Agradeço toda a dedicação, empenho, disponibilidade e visão pragmática que, por várias vezes, me possibilitaram ultrapassar dúvidas e problemas.

Ao Professor António Correia que sempre me acolheu com grande disponibilidade e possibilitou a investigação na área da bacteriologia desta tese. Sem dúvida, que a sua visão da ciência e de temas inovadores foram fonte de inspiração e motivação. Agradeço a todos os elementos do Laboratório de Microbiologia Molecular nomeadamente Doutor Artur Alves, Doutora Isabel Henriques, Doutora Sofia Duarte, Alexandra Moura, Daniela Figueiredo, Eliana Cavaleiro, Fátima Fonseca e Juliana Azevedo que foram incansáveis na ajuda da preparação dos ensaios e estiveram sempre disponíveis para quaisquer dúvidas.

Ao Professor Doutor Victor Hugo Forjaz e Professora Doutora Zilda França que, com a sua hospitalidade e disponibilidade, possibilitaram o envio de materiais para a Universidade de Aveiro e acompanharam as campanhas de amostragem nas ilhas açorianas.

À amiga Eng. Denise Terroso por estar sempre presente e pronta a ajudar em qualquer situação. Obrigada pela ajuda na amostragem, troca de ideias sobre a investigação e pelas palavras amigas sempre construtivas.

À Eng. Carla Patinha pela ajuda nas análises químicas e pelo auxílio na montagem do dispositivo de instalação dos tanques.

Ao Doutor João Baptista pela amostra bentónica de Porto Santo que disponibilizou.

À Ana Luís, Carmen e Tânia que, com a sua boa disposição e amizade, tornaram as largas horas ao microscópio muito agradáveis.

A todos os colegas e funcionários do Departamento de Geociências que contribuíram para um bom ambiente de trabalho e resolução de problemas práticos e burocráticos.

Um especial agradecimento aos meus pais, irmão e familiares, incluindo os que infelizmente, entretanto, já partiram, pelo incentivo, paciência e confiança que sempre depositaram em mim. Ao Ricardo, o meu "*porto de abrigo*" um muito obrigada pela dedicação e incansável apoio e compreensão.

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, bolsa de Investigação com a referência SFRH / BD / 27315 / 2006, financiada pelo POPH - QREN - Tipologia 4.1 - Formação Avançada, participado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES.

palavras-chave

Argilas; Geomedicina; Peloterapia; Lama vulcânica; Maturação; Geoquímica; Mineralogia; Água mineral; Microalgas; Bactérias; Diatomáceas.

Resumo

Em Portugal, nomeadamente nos Açores (Centro Termal das Furnas), durante vários anos foram utilizados pelóides naturais (lamas/argilas obtidos após conveniente maturação com água mineral) como agentes terapêuticos. Apesar das evidências empíricas da aplicação das argilas para fins terapêuticos, o suporte científico é ainda escasso. Além disso, contrariamente ao que se verifica para águas minerais utilizadas para fins termais, no campo da peloterapia, não existe regulamentação que estabeleça critérios quanto à qualidade padrão de um pelóide.

Este trabalho visou a avaliação das características biológicas, físico-químicas e mineralógicas de lamas vulcânicas das ilhas de São Miguel e da Terceira para aplicação em peloterapia antes e após maturação.

A área de amostragem foi caracterizada sob o ponto de vista geomorfológico, geológico, hidrológico e climático. A análise dos materiais colhidos contemplou estudos de granulometria e de mineralogia da amostra total e da fracção argilosa; caracterização química; e determinação de outras propriedades tais como índice de abrasividade, superfície específica, pH, capacidade de troca catiónica e catiões de troca, limites de consistência (plasticidade e liquidez e índice de plasticidade) e taxa de arrefecimento. A caracterização biológica das lamas incluiu a identificação e quantificação relativa de diatomáceas e a determinação do teor em coliformes totais e microrganismos cultiváveis a 37 °C e a 22 °C.

Estudos efectuados em amostras comerciais argilosas e em recursos naturais açorianos precederam os ensaios de maturação. Estes estudos visaram, fundamentalmente, aferir as características apropriadas dos materiais para aplicação tópica e detectar e caracterizar a presença de comunidades diatomológicas em locais próximos dos materiais a serem sujeitos a maturação.

O estudo de maturação foi desenvolvido em duas etapas sequenciais e complementares com vista à optimização do processo de maturação de lamas vulcânicas açorianas. Foi testada a influência de algumas condições abióticas na maturação e fez-se variar a fracção granulométrica, proporção fase sólida:fase líquida e o tempo de maturação entre os dois ensaios. O uso da granulometria <63 µm, proporção de 2:1 (fase sólida:fase líquida) e condições de luminosidade, sem agitação parecem ser as mais adequadas à maturação dos materiais analisados.

A maturação revela-se um processo que promove a melhoria de características importantes dos materiais para aplicação em peloterapia, tais como aumento dos tempos de arrefecimento e da quantidade de catiões de troca. Existe uma comunidade de microalgas e bacteriana capaz de se desenvolver em materiais geológicos vulcânicos durante a maturação e cujo contributo para a acção terapêutica do pelóide deverá ser aferida. Após comparação com materiais de referência, a amostra das Furnas revela as características mais adequadas para aplicação em peloterapia.

keywords

Clays; Geomedicine; Pelotherapy; Volcanic mud; Maturation process; Geochemistry; Mineralogy; Mineral water; Microalgae; Bacteria; Diatoms.

abstract

Pelotherapy is a therapy with peloids and consists in the local or generalized application using cataplasms or directly on the skin. Peloid is the product of the mixture of a solid phase (muds/clays) and a liquid phase after maturation process.

In Portugal, the treatment with peloids is known, but is used mainly in an empirical way. In Azores, there used to be a thermal Centre on Furnas village that applied local peloids and that it is nowadays on rehabilitation stage.

This study intends to evaluate the biological, physico-chemical and mineralogical properties of some volcanic muds from São Miguel and Terceira islands, Azores, before and after maturation procedures.

Although the empirical evidences of peloids application shows benefits on the wellbeing of each user, scientific support is needed. Besides, there is no regulation for the use and criteria established for peloids properties in order to be used in pelotherapy. Therefore physico-chemical assays were performed on some commercial products formulated mostly with clays in order to establish the appropriate characteristics that a peloid should possess to be applied on skin. Studies on diatomologic communities recognition and characterization were made on the surroundings of materials sampling sites. These studies anticipated the maturation procedures.

Sampling sites were geomorfologic, geologic, hydrologic and climate descripted. Materials characterization included granulometry analysis by wet separation and fine fraction analysis by X-ray; mineralogical analysis of both fine and clay fractions were carried out by X-ray diffraction, in random-oriented powders (<63 µm) and in oriented aggregates (<2 µm); X-ray fluorescence and ICP-MS were applied for chemical composition; abrasivity index; specific surface, by BET method; pH determination; cationic exchange capacity and exchangeable cations; swelling; cooling rate; and plasticity index. For biologic characterization, diatom identification and relative abundance were determined as well as total coliforms and viable microorganisms at 37°C and 22°C quantification were made.

The maturation process investigation was developed on two different but complementary stages in order to optimize the Azorean muds maturation. Some abiotic conditions and granulometry particle size, solid:liquid proportion and maturation duration were tested. Samples sieved at <63 µm, 2:1 (solid:liquid) proportion and luminance without stirring conditions seems to be the most suitable for the Azorean muds maturation. Maturation process promotes the improvement of some materials properties such as increase of cooling rates and exchangeable cations. A microflora development was observed during the procedures whose therapeutic contribution should be assessed. At last, Furnas' samples seem to be the most promising materials for pelotherapy applications.

ÍNDICE

Página

O júri

Agradecimentos

Palavras-chave /resumo

Keywords /abstract

INTRODUÇÃO	1
Objectivos	3
1. APLICAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS EM GEOMEDICINA	5
1.1. Os Minerais Argilosos	5
1.2. Geomedicina	7
1.2.1. Produtos Farmacêuticos	7
1.2.2. Dermocosméticos	8
1.2.3. Peloterapia	9
2. AÇORES E DUAS DAS SUAS ILHAS: SÃO MIGUEL E TERCEIRA	11
2.1. Enquadramento Geral dos Açores	11
2.1.1. Aspectos Geográficos	11
2.1.2. Aspectos Climáticos	11
2.1.3. Enquadramento Geodinâmico e Vulcanismo dos Açores	12
2.1.4. Aspectos Hidrológicos	13
2.2. Enquadramento Geral da Ilha São Miguel	14
2.2.1. Caracterização Geomorfológica	14
2.2.2. Caracterização Geológica	14
2.2.2.1. Caracterização Geológica dos Locais Amostrados	18
2.2.2.1.1. Depósitos das Caldeiras Naturais e das Fumarolas	18
2.2.3. Hidrologia	19
2.2.3.1. Águas Minerais	19

2.2.4.	Aspectos Climáticos	22
2.3.	Enquadramento Geral da Ilha Terceira	22
2.3.1.	Caracterização Geomorfológica	22
2.3.2.	Caracterização Geológica da Terceira	22
2.3.2.1.	Geologia dos Materiais Colhidos na Ilha Terceira	23
2.3.2.1.1.	Depósitos Fumarolianos das Furnas do Enxofre	23
2.3.3.	Hidrologia	24
2.3.4.	Aspectos Climáticos	24

3.	METODOLOGIA E TÉCNICAS DE ANÁLISE	25
3.1.	Metodologia Analítica	25
3.1.1.	Preparação das Amostras	25
3.1.1.1.	Amostras Comerciais e Lamas Vulcânicas	25
3.1.1.2.	Águas	25
3.1.2.	Análise Granulométrica	25
3.1.2.1.	Rendimento Granulométrico	25
3.1.2.2.	Análise da Fracção Fina	26
3.1.3.	Análise Mineralógica	26
3.1.3.1.	Difracção Raios X	26
3.1.3.1.1.	Análise de Agregados Não Orientados (ANO)	27
3.1.3.1.2.	Análise de Agregados Orientados (AO)	28
3.1.4.	Análise Química	30
3.1.4.1.	Sedimentos	30
3.1.4.1.1.	Determinação do pH	30
3.1.4.1.2.	Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca	30
3.1.4.1.3.	Perda ao Rubro	32
3.1.4.1.4.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X	32
3.1.4.1.5.	Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma	34
3.1.4.2.	Águas	34
3.1.4.2.1.	Determinação do pH, Condutividade e Temperatura	34
3.1.4.2.2.	Determinação de Cloretos, Nitratos e Sulfatos por Cromatografia Iónica	35

3.1.4.2.3.	Determinação de Bicarbonatos por Titulação com Ácido Sulfúrico	35
3.1.4.2.4.	Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma	35
3.1.5.	Ensaaios Físicos	35
3.1.5.1.	Expansibilidade	35
3.1.5.2.	Limites de Consistência	37
3.1.5.2.1.	Limite de Liquidez	37
3.1.5.2.2.	Limite de Plasticidade	38
3.1.5.2.3.	Índice de Plasticidade	38
3.1.5.3.	Abrasão e Índice de Abrasividade	39
3.1.5.4.	Tempos de Arrefecimento	41
3.1.6.	Identificação e Quantificação Relativa de Diatomáceas	41
3.1.6.1.	Colheita das Amostras Biológicas	41
3.1.6.2.	Tratamento Laboratorial das Amostras Biológicas	41
3.1.6.3.	Estudo das Preparações Diatomológicas	41
3.1.7.	Análise Bacteriológica	42
3.1.7.1.	Colheita e Preparação das Amostras Biológicas	42
3.1.7.2.	Quantificação de Efectivos Bacterianos por Sementeira	43
3.1.7.2.1.	Quantificação de Microrganismos Cultiváveis	43
3.1.7.2.2.	Detecção e Quantificação de Coliformes Totais	43
3.2.	Metodologia de Tratamentos de Dados	44
3.2.1.	Análise Estatística Multivariada	44
3.2.2.	Análise Directa de Gradiente e Análise Indirecta de Gradiente	45
3.2.2.1.	Análise de Componentes Principais (ACP)	45
3.2.2.1.1.	Operacionalização do Programa ANDAD	46
3.2.2.2.	Análise de Correspondências (AC)	46
3.2.2.3.	Análise Canónica de Correspondências (ACC)	47
3.2.2.3.1.	ACC e AC Executadas com o Programa CANOCO	47
3.2.2.3.2.	Interpretação dos Diagramas de Ordenação	48
4.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS ARGILOSAS COMERCIAIS	49
4.1.	Introdução	49

4.2.	Resultados	51
4.2.1.	Análise Granulométrica	51
4.2.2.	Análise Mineralógica	52
4.2.3.	Análise Química	53
4.2.3.1.	pH	53
4.2.3.2.	Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras	54
4.2.3.3.	Capacidade de Troca Catiónica (CTC), Catiões de Troca (CT) e Tamanho Médio das Partículas	59
4.2.4.	Restantes Ensaaios Físicos	60
4.3.	Discussão de Resultados e Conclusões	61
5.	ESTUDO DA COMUNIDADE DIATOMOLÓGICA EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DA ILHA DE SÃO MIGUEL	65
5.1.	Introdução	65
5.1.1.	Diatomáceas e Ambientes Extremos	66
5.2.	Estudo das Comunidades Diatomológicas em Águas Minerais de São Miguel (Açores)	68
5.2.1.	Materiais e Métodos	68
5.2.2.	Caracterização Hidrogeoquímica das Águas	70
5.2.3.	Dados Diatomotológicos	71
5.2.3.1.	Análise Canónica de Correspondências (ACC)	74
5.2.4.	Síntese Interpretativa dos Resultados	77
5.3.	Estudo das Comunidades Diatomológicas em Lamas de Caldeira de São Miguel (Açores)	79
5.3.1.	Materiais e Métodos	79
5.3.2.	Composição Química das Amostras de Lamas	80
5.3.3.	Dados Diatomológicos	81
5.3.4.	Discussão de Resultados	83
5.4.	Conclusão	84
6.	ENSAIOS DE MATURAÇÃO DE LAMAS VULCÂNICAS AÇORIANAS	87
6.1.	Pelóide e Processo de Maturação	87
6.2.	Papel dos Microrganismos na Maturação e Acção do Pelóide	89
6.3.	PRIMEIRO ENSAIO DE MATURAÇÃO	91

6.3.1.	Materiais e Métodos	91
6.3.2.	Resultados	93
6.3.2.1.	Dados de Campo	93
6.3.2.2.	Análise Geoquímica da Água Mineral	94
6.3.2.3.	Análise Granulométrica	94
6.3.2.4.	Análise Mineralógica	95
6.3.2.5.	Análise Química	96
6.3.2.5.1.	pH	96
6.3.2.5.2.	Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras	98
6.3.2.5.3.	Capacidade de Troca Catiónica (CTC) e Catiões de Troca	99
6.3.2.6.	Ensaio Físicos	101
6.3.2.7.	Identificação e Quantificação Relativa de Diatomáceas	103
6.3.2.7.1.	Taxa Dominantes	106
6.3.2.8.	Análise Bacteriológica	109
6.3.2.8.1.	Coliformes Totais	109
6.3.2.8.2.	Microrganismos Cultiváveis a 22 °C e a 37 °C	110
6.3.3.	Discussão de Resultados e Conclusões	111
6.4.	SEGUNDO ENSAIO DE MATURAÇÃO	119
6.4.1.	Materiais e Métodos	119
6.4.2.	Resultados	122
6.4.2.1.	Dados de Campo	122
6.4.2.2.	Análise Geoquímica da Água Mineral	123
6.4.2.3.	Análise Granulométrica	123
6.4.2.4.	Análise Mineralógica	124
6.4.2.5.	Análise Química	125
6.4.2.5.1.	pH	125
6.4.2.5.2.	Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras	126
6.4.2.5.3.	Capacidade de Troca Catiónica (CTC) e Catiões de Troca	131
6.4.2.6.	Ensaio Físicos	133
6.4.2.7.	Identificação e Quantificação Relativa de Microalgas	136
6.4.2.7.1.	Taxa Dominantes	137
6.4.2.8.	Análise Bacteriológica	141
6.4.2.8.1.	Coliformes Totais	141

6.4.2.8.2.	Microrganismos Cultiváveis a 22 °C e a 37 °C	143
6.4.3.	Discussão de Resultados e Conclusões	144
<hr/>		
7.	CONSIDERAÇÕES GLOBAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	151
<hr/>		
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		157
<hr/>		
ANEXOS		
<hr/>		

ÍNDICE DE FIGURAS

1 - APLICAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS EM GEOMEDICINA

Fig. 1.1 – Representação esquemática das unidades tetraedro e octaedro e da respectiva associação em folhas estruturais tetraédricas e octaédricas (Gomes, 2002).	5
---	---

2 - AÇORES E DUAS DAS SUAS ILHAS: SÃO MIGUEL E TERCEIRA

Fig. 2.1 – Localização Geográfica do Arquipélago dos Açores (<i>in</i> França et al., 2005).	11
Fig. 2.2 – Principais acidentes tectónicos que interactuam na região dos Açores.	12
Fig. 2.3 - Esquema vulcanológico da ilha de São Miguel (V.H.Forjaz, 1983 mod.).	15
Fig. 2.4 – Mapa com as principais características do vulcão das Furnas e zona circundante (adaptado de Guest et al., 1999).	16
Fig. 2.5 – Representação esquemática da Caldeira das Furnas (Guest et al., 1999).	17
Fig. 2.6 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha A) (Zbyszewski et al., 1959).	18
Fig. 2.7 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha B) (Zbyszewski et al., 1959).	19
Fig. 2.8 – Esquema estratigráfico da ilha Terceira (Nunes, 2000).	23
Fig. 2.9 – Excerto da Carta Geológica da ilha Terceira (Zbyszewski et al., 1971).	24

3 - METODOLOGIA E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Fig. 3.1 – Determinação da Expansibilidade.	36
Fig. 3.2 – Concha de Casagrande utilizada na determinação do Limite de Liquidez.	38
Fig. 3.3 – Diagrama de Casagrande.	39
Fig. 3.4 - Abrasímetro Einheler AT-1000, utilizado para determinação da abrasão.	40
Fig. 3.5 – Metodologia de preparação de diluições decimais.	43

4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS ARGILOSAS COMERCIAIS

Fig. 4.1 – Amostras comerciais estudadas.	49
---	----

Fig. 4.2 – Metodologia aplicada ao estudo das características físicas, químicas e mineralógicas das amostras argilosas comerciais (os procedimentos experimentais podem ser consultados no Cap. 3). 51

Fig. 4.3 – Percentagem da fracção inferior a 1 mm das amostras comerciais argilosas. 51

Fig. 4.4 - Concentração de elementos vestigiais e terras raras (ppm) nas amostras comerciais estudadas. 55

Fig. 4.5 - Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras comerciais (indivíduos) e da composição química (F1/F2). 57

5 - ESTUDO DA COMUNIDADE DIATOMOLÓGICA EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DA ILHA DE SÃO MIGUEL

Fig. 5.1 – Esquema da frústula de uma diatomácea penada com representação de epivalva (E), epicíngulo (EC), hipocíngulo (HC) e hipovalva (H) (Round et al., 1990). 65

Fig. 5.2 – Localização dos pontos de amostragem, nas Furnas, ilha de São Miguel, Açores (adaptado de Forjaz & Serralheiro, 1998). 68

Fig. 5.3 – Alguns locais de amostragem: a) Água Dr. Miguel Henriques; b) Água do Caldeirão; c) colheita de material na fonte da Água das Quenturas. 69

Fig. 5.4 – Diversidade da comunidade diatomológica segundo o Índice de Shannon-Weaver (H') das amostras colhidas em 2007 (p – amostragem de Primavera; o – amostragem de Outono). 72

Fig. 5.5 – Preferências de pH, temperatura e condutividade de taxas dominantes/subdominantes das amostras de Outono, 2007. ● >40%; ◊ 20% a 39%; • 10% a 19%; ○ <9%. 73

Fig. 5.6 – Fotografias de microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) de alguns taxa presentes nas amostras. 1-2. *Pinnularia subcapitata* Gregory; 3. *Pinnularia trivialiformis* Lange-Bertalot & Metzeltin; 4. *Nitzschia* cf. *thermalis* (Kützinger) Auerwald in Rabenhorst var. *minor* (Hilse) Grunow; 5. *Gomphonema parvulum* Kützinger. Escala = 10 µm. 74

Fig. 5.7 – Diagrama de ordenação resultante da Análise de Correspondências (AC) dos dados diatomológicos e variância cumulativa (%) para a amostragem de Primavera e amostragem de Outono, 2007. 75

Fig. 5.8 – Diagrama de ordenação resultante da Análise Canónica de Correspondência para espécies presentes com quantificação relativa > a 1 % face às condições ambientais para as amostras colhidas em Outono, 2007. 76

Fig. 5.9 – Locais de colheita das amostras diatomológicas de lamas de caldeira, São Miguel, Açores: a) Caldeira da Ribeira Grande; b) Caldeira da Lagoa. 79

Fig. 5.10 – Frequência relativa (%) dos taxa presentes na amostra da caldeira da Lagoa, São Miguel, Açores (as referências dos códigos dos taxa são apresentados na Tabela A6, Anexo VI).81

Fig. 5.11 – Frequência relativa (%) dos taxa presentes na amostra da caldeira da Ribeira Grande, São Miguel, Açores (as referências dos códigos dos taxa são apresentados na Tabela A6, Anexo VI). 82

6 - ENSAIOS DE MATURAÇÃO DE LAMAS VULCÂNICAS AÇORIANAS

Fig. 6.1 – Fórmula estrutural esquemática de sulfoglicolípidos (Luescher-Mattli, 2003). 90

Fig. 6.2- Enquadramento geográfico do Arquipélago dos Açores. Localização dos locais de amostragem nas ilhas de São Miguel e Terceira, Açores, Portugal. 10 – Caldeira do Vale das Furnas; 16 – Caldeira da Lagoa das Furnas; 19 – Caldeira da Ribeira Grande; L – Furnas de Enxofre. 91

Fig. 6.3- Representação esquemática do processo e condições de maturação das lamas vulcânicas açorianas (primeiro ensaio de maturação). 92

Fig. 6.4 – Rendimento granulométrico (%) das lamas vulcânicas açorianas sujeitas a maturação.94

Fig. 6.5 – Capacidade de troca catiónica para as lamas iniciais (i) e após maturação. 99

Fig. 6.6 – Valores de catiões de troca (mg.l^{-1}) das amostras vulcânicas iniciais (i) e das amostras após ensaio de maturação. 100

Fig. 6.7 – Resultados da Análise Canónica de Correspondências após selecção progressiva de variáveis. Representação, nos dois primeiros eixos, das amostras iniciais e após maturação, variáveis ambientais e dados diatomológicos. 105

Fig. 6.8 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) de *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* (Hust.) presente na amostra 10 D, em preparação extemporânea. 106

Fig. 6.9 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação definitiva de *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* presente na amostra 16i. Escala = 10 μm . 106

Fig. 6.10 a) - d) - Fotografias em Microscopia Electrónica de Varrimento (Hitachi, S4100) da estrutura externa de *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* presente na amostra 16i. a) e c) Vista externa do espécime completo. Visualização da valva e zona conectiva. b) Vista conectiva da zona central, ligeiramente desviada. Poros valvares dispostos em estrias uniseriadas. d) Detalhe da estrutura externa da zona apical da frústula. 107

Fig. 6.11 – Teor em coliformes totais nas amostras no início do período de maturação (1ª recolha) e no final do processo (3ª recolha). 109

Fig. 6.12 – Quantificação de microrganismos totais a 37 °C nas amostras vulcânicas no início (1ª recolha), meio (2ª recolha) e final (3ªrecolha) do processo de maturação.	110
Fig. 6.13 – Quantificação de microrganismos totais a 22 °C nas amostras vulcânicas no início (1ª recolha), meio (2ª recolha) e final (3ªrecolha) do processo de maturação.	111
Fig. 6.14 – Locais de amostragem em São Miguel, Açores: a) Fumarola da Vila das Furnas; b) Caldeira da Lagoa das Furnas.	119
Fig. 6.15 – Crivagem da amostra da fumarola da Vila das Furnas realizada <i>in situ</i> .	120
Fig. 6.16 – Tanques de maturação contendo amostras das Furnas, Lagoa e bentonite sob luz artificial (a) e em condição de controlo (b).	120
Fig. 6.17- Representação esquemática do processo e condições de maturação das lamas vulcânicas açorianas e bentonite de Porto Santo.	121
Fig. 6.18 – Aspecto do crescimento biológico nos bordos da caldeira da Lagoa das Furnas de onde foi colhido o inóculo.	121
Fig. 6.19 – Rendimento granulométrico (%) das lamas vulcânicas açorianas sujeitas a maturação.	124
Fig. 6.20 – Evolução do pH nos diferentes tanques de maturação ao longo do processo (Abril a Agosto de 2010).	126
Fig. 6.21 - Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras (indivíduos) e da composição química (F1/F2).	131
Fig. 6.22 – Capacidade de troca catiónica para as lamas iniciais (i) e após maturação.	132
Fig. 6.23 a – Resultados da determinação dos catiões de troca para as lamas iniciais (i) e após maturação.	132
Fig. 6.23 b – Resultados da determinação dos catiões de troca para as lamas iniciais (i) e após maturação.	133
Fig. 6.24 – Superfície da amostra de Bentonite 1 no final do processo de maturação.	136
Fig. 6.25 a - c - Fotografias em microscopia óptica de alguns espécimes presentes em amostras maturadas, em preparação extemporânea. a) <i>Nitzschia</i> sp. presente na amostra FUR1; b) <i>Gloeotheca</i> sp. presente na amostra BENT1; c) <i>Euglena</i> sp. presente na amostra BENT1. Escala =10 µm.	137
Fig. 6.26 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação temporária de <i>Nitzschia</i> cf. <i>thermalis</i> var. <i>minor</i> presente na amostra FUR4 (a) e FUR1 (b) no final da maturação. Escala = 10 µm.	138

Fig. 6.27 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação definitiva de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* presente na amostra FUR4 no final da maturação. Escala = 10 µm. 139

Fig. 6.28 - Fotografias em Microscopia Electrónica de Varrimento (Hitachi, S4100) de uma porção da superfície de uma amostra bentonítica após maturação evidenciando a abundância de diatomáceas pertencentes principalmente às espécies *Nitzschia communis* Rabenhorst e *Rhopalodia brebissonii* Krammer. 140

Fig. 6.29 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação temporária (a) e definitiva (b-d) de *Nitzschia communis* presente na amostra BENT1 no final da maturação. Escala = 10 µm. 141

Fig. 6.30 – Teor em coliformes totais nas amostras no final do processo. 142

Fig. 6.31 – Quantificação de microrganismos totais a 37 °C nas amostras submetidas a maturação a meio (60 dias - 09/06/2010) e final (120 dias - 09/08/2010) do processo. 143

Fig. 6.32 – Quantificação de microrganismos totais a 22 °C nas amostras submetidas a maturação a meio (60 dias - 09/06/2010) e final (120 dias - 09/08/2010) do processo. 144

LISTA DE TABELAS

1 - APLICAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS EM GEOMEDICINA

Tabela 1.1 – Sistemática dos minerais argilosos, baseada em certos parâmetros cristaloquímicos (Gomes, 2002).	6
---	---

2 - AÇORES E DUAS DAS SUAS ILHAS: SÃO MIGUEL E TERCEIRA

Tabela 2.1 – Caudais (l.min^{-1}) de nascentes da ilha de São Miguel (Herculano de Carvalho, 1955 <i>in</i> Zbyszewski et al., 1959).	21
--	----

3 - METODOLOGIA E TÉCNICAS DE ANÁLISE

Tabela 3.1 - Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e. < 0.002 mm.	29
--	----

4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS ARGILOSAS COMERCIAIS

Tabela 4.1 – Compilação das informações presentes nas embalagens referentes às amostras comerciais em estudo.	50
---	----

Tabela 4.2 – Composição mineralógica (%) das amostras argilosas comerciais.	52
---	----

Tabela 4.3 – Valor de pH das amostras comerciais em estudo e respectivo estudo estatístico.	53
---	----

Tabela 4.4 – Composição percentual em elementos maiores e perda ao rubro das amostras comerciais estudadas.	54
---	----

Tabela 4.5 – Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP. Resultados dos valores próprios, percentagem de variância explicada e percentagem de variância acumulada para as amostras comerciais estudadas.	56
---	----

Tabela 4.6 - Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos das 17 amostras comerciais relativos à análise química determinada por fluorescência de raios X (elementos maiores) e ICP-MS (elementos vestigiais).	58
--	----

Tabela 4.7 – Resultados da capacidade de troca catiónica, catiões de troca e tamanho médio das partículas e estatística descritiva dos dados analíticos das amostras comerciais em estudo.	59
--	----

Tabela 4.8 – Algumas propriedades físicas e estatística descritiva dos dados analíticas das amostras comerciais estudadas.	60
--	----

Tabela 4.9 – Resumo do valor médio e dos limites mínimo e máximo obtidos em alguns ensaios físicos e químicos para as amostras comerciais em estudo.	64
--	----

5 - ESTUDO DA COMUNIDADE DIATOMOLÓGICA EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DA ILHA DE SÃO MIGUEL

Tabela 5.1 – Características geoquímicas das águas termais e minerais das Furnas, São Miguel (Açores).	71
--	----

Tabela 5.2 – Dados da Análise Canónica de Correspondência (ACC) da comunidade diatomológica presente acima de 1 % da quantificação relativa face às condições ambientais para a amostragem de Outono, 2007.	76
---	----

Tabela 5.3 – Características geoquímicas das lamas de caldeira de São Miguel, Açores (Terroso, 2005).	80
---	----

6 - ENSAIOS DE MATURAÇÃO DE LAMAS VULCÂNICAS AÇORIANAS

Tabela 6.1 – Valores de pH e temperatura das amostras iniciais das lamas e respectivo inóculo medidos <i>in situ</i> .	93
--	----

Tabela 6.2 – Composição mineralógica (%) das amostras vulcânicas iniciais e após maturação.	95
---	----

Tabela 6.3 – Valor de pH medidos no decurso do processo de maturação.	96
---	----

Tabela 6.4 – Caracterização geoquímica das amostras iniciais e dados analíticos estatísticos das amostras maturadas.	97
--	----

Tabela 6.5 - Limites máximos estabelecidos pela Health, Canada (2009) e European Medicines Agency (2008) para elementos químicos presentes em cosméticos e produtos farmacêuticos, respectivamente.	98
---	----

Tabela 6.6 – Resultados de ensaios físicos realizados nas amostras vulcânicas iniciais e após maturação.	101
--	-----

Tabela 6.7 – Comparação entre as amostras iniciais e as amostras maturadas no que respeita algumas propriedades físicas e químicas.	102
---	-----

Tabela 6.8 – Comunidade diatomológica das lamas vulcânicas antes e após a maturação.	103
--	-----

Tabela 6.9 – Resultados da ACC após selecção progressiva das variáveis ambientais para a comunidade diatomológica com abundância relativa > 1% presente nas amostras vulcânicas iniciais e após maturação.	104
--	-----

Tabela 6.10 – Descrição dos espécimes pertencentes às espécies <i>Nitzschia thermalis</i> var. <i>minor</i> Hilse, <i>N. hamburugiensis</i> Lange-Bertalot, <i>N. umbonata</i> (Ehrenberg) Lange-Bertalot e <i>N.</i>	
---	--

hantzschiana Rabenhorst e comparação com as características exibidas pelos espécimes identificados nas lamas vulcânicas açorianas após maturação. 108

Tabela 6.11 – Comparação entre os resultados obtidos no primeiro ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas). 113

Tabela 6.12 – Dados de pH e temperatura das amostras iniciais das lamas, águas minerais e inóculo medidos *in situ*. 123

Tabela 6.13 – Composição mineralógica (%) das amostras vulcânicas iniciais e após maturação. 125

Tabela 6.14 – Caracterização geoquímica das amostras de lama iniciais e maturadas (apenas são apresentados os valores dos elementos traço com concentração acima do valor de detecção). 128

Tabela 6.15 – Caracterização geoquímica das amostras iniciais e dados analíticos estatísticos das amostras maturadas. 129

Tabela 6.16 - Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP. Resultados dos valores próprios, percentagem de variância explicada e percentagem de variância acumulada para as amostras estudadas. 130

Tabela 6.17 – Resultados de ensaios físicos realizados nas amostras iniciais e após maturação. 134

Tabela 6.18 - Comparação entre as amostras iniciais e as amostras maturadas no que respeita algumas propriedades físicas e químicas. 135

Tabela 6.19 - Comunidade diatomológica do inóculo e das lamas vulcânicas após a maturação. 138

Tabela 6.20 – Conteúdo em coliformes totais e microrganismos cultiváveis a 37 °C e 22 °C dos materiais utilizados para a maturação. 142

Tabela 6.21 – Comparação entre os resultados obtidos no segundo ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas). 146

7 - CONSIDERAÇÕES GLOBAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Tabela 7.1- Comparação entre os procedimentos experimentais adoptados no presente projecto de investigação para o primeiro e o segundo ensaio de maturação. 152

Tabela 7.2 – Comparação entre alguns resultados obtidos para as amostras sujeitas ao primeiro e segundo ensaio de maturação (são apresentados os valores médios para os resultados das amostras maturadas). 153

Evidências do uso empírico das argilas para fins terapêuticos remontam à antiguidade. As placas de argila de Nippur, na Mesopotâmia, escritas há cerca de 2500 a.C. referiam as argilas e a sua acção no tratamento de feridas e estancamento de hemorragias (Gomes, 2002). As argilas usadas no antigo Egipto para o processo de mumificação, eram também utilizadas para tratamento de afecções internas e da pele quando misturadas com óxidos/hidróxidos de ferro (Gomes, 2002). Em 1550 a.C., o livro mais antigo que se conhece, Papyrus Ebers, descreve doenças e formulações baseadas em argila (Reinbacher, 1999). “*Terra sigillata*” da ilha de Lemnos, Grécia e “*Bolus Armenus*” proveniente das grutas das montanhas de Cappadocio, Turquia, são duas das mais famosas argilas medicinais (Gomes, 2002).

Actualmente, as argilas são utilizadas em preparações de produtos farmacêuticos, cosméticos e de lamas termais, designadas pelóides, usadas com fins terapêuticos “*in situ*” junto dos locais geológicos de formação ou em estâncias termais. Estas aplicações devem-se principalmente às propriedades adsorventes e absorventes, variável segundo o tipo de mineral argiloso, que permitem a fixação ou retenção reversível de determinadas moléculas ou iões e a inclusão de algumas moléculas nas estruturas cristalinas (Gomes, 2002).

A capacidade de troca iónica das argilas poderá constituir uma forma de compensar o organismo quanto ao fornecimento de alguns elementos químicos vitais e que estão presentes nos minerais tais como azoto, enxofre, fósforo, sódio, potássio, magnésio, ferro, cobre, zinco, iodo, selénio e manganês (Selinus, 2004). No entanto, o uso destes materiais naturais para fins terapêuticos não está isento de possíveis efeitos colaterais dependendo da dose individual diária necessária e da possibilidade do importe para o organismo de elementos radioactivos e outros elementos químicos perigosos para a saúde, nomeadamente orgânicos. Assim, os elementos químicos podem ser considerados perigosos, benéficos ou neutros para a saúde humana dependendo da forma e dose necessária ao organismo. Este facto aplica-se também aos ditos elementos essenciais, cuja presença é imprescindível para a realização de certas funções fisiológicas (WHO, 1996). Para além de elementos presentes em maior quantidade no organismo (H, O, C, N, Na, K, Ca, Mg, P, S e Cl), há cerca de 20 elementos que, apesar de estarem presentes em níveis baixos, se julga desempenharem um papel fundamental para o funcionamento de proteínas e enzimas específicas no organismo humano (Li, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Mo, Si, Se, F, I, As, Br e Sn) (Lehninger et al., 2004; Lindh, 2005).

A tradição do termalismo português deve-se fundamentalmente à grande diversidade do quimismo das águas minerais naturais portuguesas e ao reconhecimento dos benefícios para a saúde que advêm do seu uso e aplicação. Não obstante este facto, o termalismo português apresenta um desenvolvimento inferior ao de outros países europeus, como Itália, Espanha ou Alemanha, que oferecem novos produtos e novos tratamentos, de que é exemplo a peloterapia.

A peloterapia consiste numa terapia com pelóides, obtidos após conveniente maturação de um componente argiloso com água mineral. Estes são aplicados topicamente como agentes terapêuticos sob a forma de cataplasmas ou banhos. A aplicação de pelóides foi prática em alguns balneários portugueses até final do século passado. Nas termas dos Cucos (Torres Vedras) e nas Termas das Furnas (Açores) eram aplicados pelóides naturais e nas Termas de Vizela e de Aregos eram utilizados pelóides artificiais formulados com depósitos do leite do Rio Vouga maturados com água sulfúrea. A regulamentação entretanto introduzida salientando o controlo microbiológico foi uma das razões para o declínio do uso destes pelóides (Teixeira, 2010).

Segundo vários autores, para que a aplicação de um pelóide em peloterapia seja efectiva, este deve possuir certas qualidades que estão dependentes da composição e granulometria da argila, da geoquímica do material e do processo de maturação. O processo de maturação é complexo e depende das características iniciais do material e das condições em que a maturação decorre. A caracterização dos materiais geológicos, a fase de maturação e as alterações físico-químicas e mineralógicas têm sido os principais enfoques desta temática (Galzigna et al., 1996; Cara et al., 2000a, b; Bellometti et al., 2002; Carretero, 2007; Gomes & Silva, 2007; Legido et al., 2007).

O período de maturação potencia, principalmente, o desenvolvimento e a colonização das lamaz por microrganismos. Estes são os responsáveis pela acção terapêutica do material e, no que a este assunto diz respeito, poucos são os estudos que se conhecem (Bellometti & Galzigna, 1999; Tolomio *et al.*, 2004). A comunidade biológica colonizadora das lamaz é representada principalmente por procariontes e eucariontes fotossintéticos dos quais se salientam as diatomáceas. Estes organismos têm capacidade de libertarem para o meio substâncias resultantes do seu metabolismo, designados sulfoglicolípidos (SGLs) aos quais foi reportada acção anti-inflamatória (Galzigna et al., 1995, 1996, 1998; Mazzula et al., 2004; Tolomio et al., 2004).

A acção anti-inflamatória das lamaz tem especial relevância na saúde humana pelo que é de todo o interesse a selecção das condições de maturação e dos materiais que potenciam o desenvolvimento de microrganismos responsáveis por esta acção.

O recurso à peloterapia tem evidenciado benefícios para a saúde humana ao longo dos tempos o que tem sido suportado por alguns estudos científicos (Bellometti *et al.*, 1997, 2002; Tubergen,

2002; Poesin *et al.*, 2003; Mazzula *et al.*, 2004; Bender *et al.*, 2005; Lange *et al.*, 2006; Britschka *et al.*, 2007; Evcik *et al.*, 2007).

Os estudos desenvolvidos por Terroso (2005) revelaram a adequabilidade de algumas lamas vulcânicas açorianas para aplicação terapêutica sobre o ponto de vista das suas características físico-químicas e mineralógicas quando aplicadas envoltas em tecido. Estes estudos prévios permitiram seleccionar quatro das lamas termais para a realização desta investigação atendendo às suas características físico-químicas e mineralógicas. Em São Miguel foram seleccionadas como áreas de amostragem a Caldeira da Ribeira Grande, nas quais águas termais se encontram associadas a fumarolas, a Caldeira da Lagoa das Furnas, na margem norte da Lagoa e uma fumarola do Vale das Furnas, localizada na zona oriental da freguesia das Furnas. Na ilha Terceira salienta-se o ponto de amostragem das Furnas de Enxofre. Não são conhecidos estudos científicos cujo objecto de investigação seja a maturação de materiais vulcânicos pelo que este projecto multidisciplinar constitui uma primeira abordagem a este tema complexo.

Objectivos

São objectivos deste projecto: *i)* contribuir para o estabelecimento de quadros normativos no que às características físicas e químicas de um pelóide diz respeito; *ii)* desenhar procedimentos experimentais com vista à maturação de lamas vulcânicas; *iii)* proceder a ensaios de maturação com vista a analisar a influência deste processo nas características finais do pelóide; *iv)* acompanhar o desenvolvimento da microflora durante o processo de maturação; *v)* avaliar o contributo do desenvolvimento da microflora para as qualidades do pelóide; *vi)* avaliar a adequação do pelóide final para aplicação em peloterapia.

Com vista à consecução dos objectivos traçados foi efectuado o estudo das propriedades físicas, mineralógicas e químicas de produtos, com base argilosa, usada para fins cosméticos e/ou aplicação tópica de forma a serem criados quadros de referência para comparação com os pelóides. Foram também conduzidos estudos de detecção de comunidades diatomológicas em fontes de águas minerais frias e termais e em lamas vulcânicas de São Miguel, com intuito de detectar e caracterizar os taxa presentes. Estes estudos precederam o desenho experimental e execução dos ensaios de maturação. Os métodos e as técnicas de análise e laboratoriais seleccionados para este projecto de Doutoramento foram os considerados mais adequados para a análise das propriedades físico-químicas, mineralógicas e biológicas decorrentes do processo de maturação.

Este documento está dividido em sete capítulos: *Aplicação de materiais argilosos em Geomedicina; Açores e duas das suas ilhas: São Miguel e Terceira; Metodologia e técnicas de análise; Caracterização física, mineralógica e química de amostras argilosas comerciais; Estudo da comunidade diatomológica em materiais geológicos da ilha de São Miguel; Ensaio de maturação de lamas vulcânicas açorianas; e Considerações globais e perspectivas futuras.*

1.1. Os Minerais Argilosos

As argilas têm como unidade estrutural os minerais argilosos mas podem também possuir minerais não argilosos. De entre os minerais não argilosos que acompanham os minerais argilosos podem salientar-se certos silicatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos e sulfuretos. Os minerais argilosos são constituídos, essencialmente, pelos elementos químicos O, Si, Al, H, Fe, Mg, Ca, K e Na (Gomes, 2002).

A estrutura cristalina dos minerais argilosos é organizada em camadas, com algumas excepções, daí a designação genérica de filossilicatos. Cada camada é composta por duas, três ou quatro camadas ou por octaedros. O interior dos tetraedros e octaedros contém catiões metálicos e os ápices são ocupados por oxigénios, alguns dos quais ligados a protões (como exemplo, OH). Estes componentes estruturais estão organizados numa rede hexagonal em cada camada.

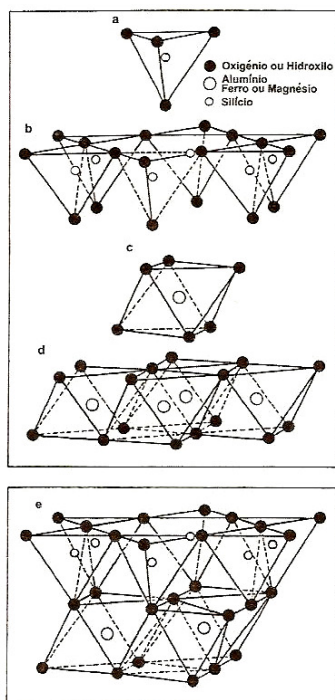


Fig. 1.1 – Representação esquemática das unidades tetraedro e octaedro e da respectiva associação em folhas estruturais tetraédricas e octaédricas (Gomes, 2002).

Os minerais argilosos podem ser classificados em sete grupos de acordo com o quimismo e estrutura cristalina: *pirofilite-talco*, *esmeclites*, *vermiculites*, *micas*, *clorite*, *caulinite-serpentina*, *paligorskite-sepiolite* (Tabela 1.1). Um oitavo grupo pode ser estabelecido sendo constituído por minerais argilosos denominados interestratificados (classificação proposta por Bailey (1980) in Gomes, 2002).

Tabela 1.2 – Sistemática dos minerais argilosos, baseada em certos parâmetros cristaloquímicos (Gomes, 2002).

IA – MINERAIS CRISTALINOS COM ESTRUTURAS EM CAMADAS				
Tipo Estrutural	Grupo Estrutural (carga eléctrica/fórmula unitária)	Sub-grupo estrutural	Espécies mais comuns	
2:1	Pirofilita-Talco (x=0)	Trioctaédrico	Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Dioctaédrico	Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Esmeclitas (0,2<x<0,9)	Trioctaédrico	Saponita	E ⁺ _{0,33} Mg ₃ (SiAl)O(OH) ₂ .nH ₂ O
			Hectorita	E ⁺ _{0,33} (Mg _{2,67} Li _{0,33})SiO ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
			Stevensita	2E ⁺ _{2n} Mg _{3-2n} SiO ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Dioctaédrico	Montmorilonita	E ⁺ _{0,33} (Al _{1,67} Mg _{0,33})SiO ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
	Beidélita		E ⁺ _{0,33} Al ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O	
	Nontronita		E ⁺ _{0,33} Fe ₂ ³⁺ (Si _{3,67} Al _{0,33})(Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O	
	Vermiculitas (0,6<x<0,9)	Trioctaédrico	Vermiculita	E ⁺ _{0,66} (Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
		Dioctaédrico	Vermiculita	E ⁺ _{0,86} Al ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Micas (x=1)	Trioctaédrico	Flogopita	KMg ₃ (Si ₃ Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
		Biotita	K(Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Mn) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
	Dioctaédrico	Moscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	
Illita			K _x (Al,Mg) ₂ (Si ₃ Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O ... (x<1)	
	Trioctaédrico	Mg – Clorita (clinocloro)	(Mg ₅ Al)(Si ₅ Al)O ₁₆ (OH) ₈	
		Fe – Clorita (chamosita)	(Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)Al(Si ₅ Al)O ₁₆ (OH) ₈	
Dioctaédrico	Al – Clorita (sudaite)		(Mg _{3-x} Al _{2+x})(Si _{4-x} Al _x)O ₁₆ (OH) ₈	
	Caulinita-Serpentina (x=0)	Trioctaédrico	Mg – Serpentina (antigorita, crisotilo)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH)
Fe – Serpentina (Cronstedite)			(Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(Si,Fe ³⁺)O ₅ (OH) ₄	
Dioctaédrico		Caulinita, dickite, nacrita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
		Haloisita (10A)	Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄ .2H ₂ O	
IB – MINERAIS CRISTALINOS COM ESTRUTURAS EM PSEUDOCAMADAS				
			Sepiolita	Mg ₈ Si ₁₂ O ₄₀ (OH) ₂ .8H ₂ O
			Atapulgita	Mg ₅ Si ₈ O ₂₆ (OH) ₂ (OH) ₂ .4H ₂ O
IC – MINERAIS COM BAIXA CRISTALINIDADE OU NÃO CRISTALINOS				
			Alofana	1-2 SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .nH ₂ O
			Imogolita	1-1,5 SiO ₂ .Al ₂ O ₃ . 2 - 3H ₂ O

As argilas têm sido utilizadas pelo Homem desde a antiguidade, de forma empírica, para fins terapêuticos, quer por ingestão ou aplicação tópica sob a forma de cataplasmas, películas finas ou banhos. Presentemente, existem vários estudos científicos que sustentam a incorporação destes materiais em preparações de produtos farmacêuticos, cosméticos (Elmore, 2003; Aguzzi et al., 2007; López-Galindo et al., 2007; Viseras et al., 2007) e de pelóides, designada peloterapia, usadas em estâncias termais (Ferrand & Yvon, 1991; Veniale et al., 1997; Summa & Tateo, 1998; Cara et al., 2000a, b).

1.2. Geomedicina

O termo Geomedicina ou Geologia Médica (= *Medical Geology*) é aplicado para designar, de uma forma genérica, uma área multi-disciplinar, que avalia o impacto de processos e materiais geológicos na saúde dos ecossistemas e do Homem. Apesar da associação das palavras geologia com medicina ser recente, já Hipócrates e Aristóteles haviam estabelecido relação entre factores ambientais e incidência de certas doenças (Bunnell, 2004).

Muitos dos elementos químicos existentes na Terra são necessários para a saúde humana. Cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na) e enxofre (S) são alguns dos elementos considerados essenciais; crómio (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), flúor (F), iodo (I), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdénio (Mo), selénio (Se) e zinco (Zn) são elementos traço essenciais necessários em baixas concentrações; e alguns elementos não essenciais a vias metabólicas tais como cádmio (Cd), arsénio (As), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) poderão inclusive exercer acção tóxica sobre a saúde humana (Selinus, 2004).

Apesar da vasta bibliografia disponível sobre os efeitos nefastos de alguns elementos químicos presentes na natureza, muitas são as evidências do uso de minerais em prol da saúde humana. O uso de certos minerais com repercussão benéfica, especialmente os argilosos, remontam a tempos pré-históricos em que diferentes tipos de lamas eram usados para curas de maleitas e irritações, mas muitas outras aplicações posteriores podiam ser referidas (Gomes et al., 2007).

1.2.1. Produtos Farmacêuticos

Durante o Renascimento surgiram as designadas Farmacopeias (= *Pharmacopeia*) com intuito de regulamentar e classificar os diferentes materiais usados para fins medicinais, entre os quais se encontravam diversos minerais. Dos cerca de 4500 minerais conhecidos só cerca de 30 são utilizados pela indústria cosmética e farmacêutica. Contrariamente ao que acontece com os minerais argilosos, cuja síntese é difícil e dispendiosa, muitos dos minerais utilizados para a formulação de produtos cosméticos e farmacêuticos são sintetizados uma vez que, desta forma, se tornam economicamente mais acessíveis (Carretero & Pozo, 2010).

Actualmente, os minerais usados para formulações de produtos farmacêuticos e contemplados nas actuais farmacopeias são, principalmente, minerais argilosos utilizados como princípios activos ou excipientes.

Propriedades tais como a reactividade da partícula (adsorção, troca catiónica e expansibilidade), reologia e solubilidade (HCl, H₂O) são características importantes para minerais utilizados na

indústria farmacêutica. As argilas e mais concretamente os minerais argilosos são indicados para a inclusão em produtos farmacêuticos por possuírem as características apropriadas, entre outros granularidade fina, elevada superfície específica e capacidade de troca iónica (Carretero & Pozo, 2009).

A acção de certos minerais argilosos enquanto princípio activo é diversa podendo salientar-se o seu uso como protectores gastrointestinais, laxantes e antidiarreicos. A actividade gastrointestinal protectora advém do uso de paligorskite e caulinite devido à elevada superfície específica e capacidade adsorptiva. A acção laxante é conseguida mediante inclusão de esmectites sódicas nos produtos farmacêuticos que, actuando por osmose, provocam a irritação do intestino delgado ou cólon-rectal estimulando a defecação. Caulinite, paligorskite e, ocasionalmente, esmectites cálcicas são ainda utilizados como antidiarreicos por reduzirem a quantidade de líquido que alcança o cólon. A sua acção é exercida mediante redução da velocidade de passagem através do intestino delgado, favorecendo a absorção de água e electrólitos, ou por absorção de parte da água na estrutura cristalina (Carretero, 2002; Carretero & Pozo, 2009, 2010).

Minerais argilosos tais como paligorskite, esmectite, caulinite e talco são, ainda, aplicados em formulações farmacêuticas como excipientes visando melhorar determinadas características organolépticas do produto, facilitar a preparação e/ou promover a desintegração do produto quando administrado sob a forma de comprimidos ou cápsulas (Ito et al., 2001; Carretero, 2002).

1.2.2. Dermocosméticos

O uso tópico de certos minerais argilosos baseia-se principalmente na acção protectora dérmica ou na inclusão em cosméticos. Minerais como caulinite, talco e esmectite são utilizados como protectores dérmicos devido ao seu poder absorvente e à capacidade de aderirem à pele formando uma película que proporciona protecção mecânica a agentes físicos e químicos externos. A capacidade de absorção de secreções dérmicas promove, ainda, uma acção refrescante por favorecer uma elevada superfície de evaporação (Carretero, 2002; Elmore, 2003; Carretero & Pozo, 2010).

A aplicação cosmética dos minerais argilosos é largamente reconhecida. Estes estão presentes, como princípios activos, em máscaras faciais, dada a sua capacidade de absorção de substâncias tais como secreções e toxinas, sendo também, por essa razão, recomendadas no alívio de sintomatologia associada a processos inflamatórios. Caulinite, esmectite, talco e paligorskite estão entre os minerais argilosos mais usados para este fim. No entanto, os dois últimos são

apenas recomendados para uso em preparações líquidas (Carretero, 2002; Carretero & Pozo, 2009, 2010).

1.2.3. Peloterapia

A tradição do termalismo português deve-se fundamentalmente à grande diversidade do quimismo das águas minerais naturais portuguesas e ao reconhecimento dos benefícios para a saúde que advêm do seu uso e aplicação. Outras ofertas começam a surgir possibilitando a reanimação do turismo de saúde. A aplicação de pelóides, designada peloterapia, constitui uma dessas ofertas e consiste no uso de um recurso geológico natural, pouco dispendioso, de fácil confecção e manuseamento. A aplicação de pelóides tem sido descrita por vários autores, nomeadamente Ferrand & Yvon (1991), Summa & Tateo (1998, 1999) e Veniale et al. (2007).

A peloterapia consiste numa terapia com pelóides, obtidos após conveniente maturação de um componente inorgânico (material essencialmente argiloso) com água mineral. Durante o período de mistura da fase líquida com a fase sólida (maturação), a lama é progressivamente colonizada por microrganismos (nomeadamente, bactérias, algas verdes e diatomáceas) que libertam para a lama produtos do seu metabolismo (Tolomio et al., 2002, 2004; Veniale et al., 2007). Os produtos metabólicos exsudados foram identificados como sulfoglicolípidos (SGLs) que possuem acção anti-inflamatória já relatada por vários autores (Galzigna et al., 1996, 1998; Tolomio et al., 1999; Mazzula et al., 2004).

Os pelóides são aplicados topicamente como agentes terapêuticos sob a forma de cataplasmas ou banhos em estâncias termais. Geralmente, estes são aplicados quentes (entre 40 °C e 45 °C) durante cerca de 20 minutos e poderão ser cobertos com um material impermeável para conservar o calor. Este exerce, por condução, acção através da pele provocando vasodilatação, perspiração e estimulação da frequência cardíaca e respiratória consoante o local sujeito à aplicação do pelóide (Carretero, 2002). Vários estudos descrevem a aplicação bem sucedida de pelóides no tratamento de certas patologias, com especial acção em doenças ortopédicas, reumáticas, psiquiátricas e dermatológicas (Tolomio et al., 1999; Poesin et al., 2003; Lange et al., 2006; Britschka et al., 2007; Evcik et al., 2007).

A qualidade de um pelóide para aplicação em peloterapia depende da composição e granulometria da argila, da geoquímica do material e do processo de maturação. Os minerais argilosos mais usados na formulação de pelóides são a caulinite e a esmectite, apesar de também se registarem ocorrências de aplicações de ilite e paligorskite. Associada a esta fase argilosa podem estar presentes outros minerais como calcite, quartzo e feldspatos. A justificação do uso

dos minerais argilosos em peloterapia deve-se, principalmente, à sua capacidade de absorção/adsorção, elevada capacidade de troca catiónica, propriedades plásticas e reológicas, granulometria fina e baixa taxa de arrefecimento (Ferrand & Yvon, 1991; Summa & Tateo, 1998; Cara et al., 2000a, b; Carretero, 2002; Veniale et al., 2007).

Em Portugal, o tratamento com pelóides, está reportado a três centros de Thalassoterapia (Costa da Caparica, Armação de Pêra e na Madeira), e à aplicação *“in situ”* em locais junto à Costa Atlântica. Merecem, ainda, particular interesse a aplicação, em tempos, de pelóides na Estância Termal dos Cucos (Torres Vedras) e nas Caldas da Vizela. Recentemente, Gomes & Silva (2001) estudaram as propriedades relevantes da bentonite da ilha de Porto Santo, com vista à sua utilização em Centros de Geomedicina.

Os materiais usados na preparação de produtos com aplicação medicinal devem satisfazer certos requisitos visando a segurança, a estabilidade e a inércia química. Em Portugal, existe regulamentação relativa às propriedades das argilas no que respeita ao seu uso em produtos cosméticos (Pauwels & Rogiers, 2007) e formulações farmacêuticas (Farmacopeia Portuguesa); e regulamentação relativa à qualidade das águas minerais naturais (Portaria nº 1220/2000, de 29 de Dezembro). O mesmo não se verifica quanto às propriedades das argilas usadas na preparação dos pelóides e quanto à qualidade do pelóide para a sua aplicação terapêutica, que apenas são avaliadas empiricamente. É importante, por isso, salientar a necessidade de certificação de qualidade de argilas e pelóides na prática de peloterapia com a definição de parâmetros e propriedades que melhor asseguram a eficiência da sua acção.

2. AÇORES E DUAS DAS SUAS ILHAS: SÃO MIGUEL E TERCEIRA

2.1. Enquadramento Geral dos Açores

2.1.1. Aspectos Geográficos

O Arquipélago dos Açores é constituído por nove ilhas de origem vulcânica. Santa Maria e São Miguel e os ilhéus das formigas formam o grupo Oriental; Faial, Pico, São Jorge, Graciosa e Terceira constituem o grupo Central; o grupo Ocidental é formado pelas ilhas Flores e Corvo (Fig. 2.1). O Arquipélago fica situado entre as latitudes 37°N e 40°N e as longitudes 25°W e 31°W. As duas ilhas mais afastadas distam cerca de 600 km (Cruz, 2003; França et al., 2003; Cruz & França, 2006).

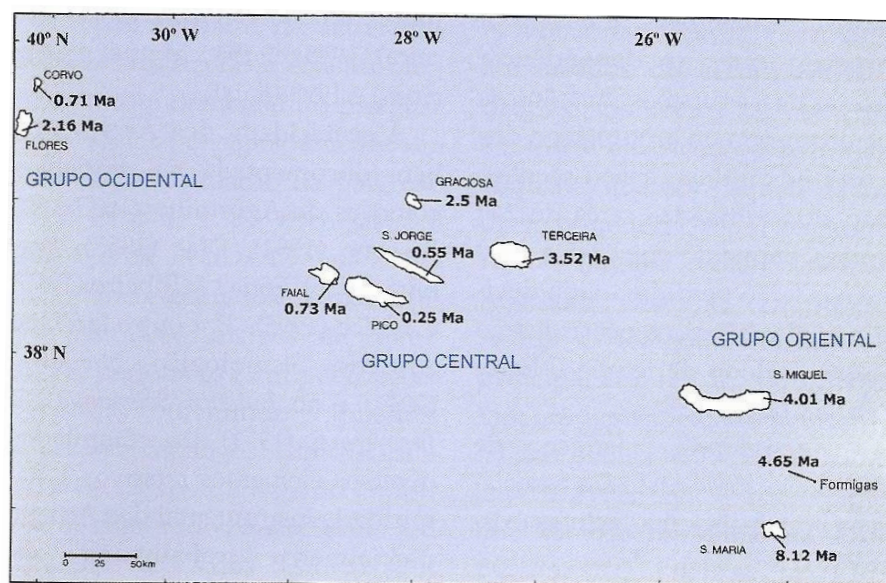


Fig. 2.1 – Localização Geográfica do Arquipélago dos Açores (in França et al., 2005).

2.1.2. Aspectos Climáticos

O clima no arquipélago é influenciado pela sua localização geográfica e pode ser classificado como temperado marítimo sem grandes amplitudes térmicas do ar (entre 14 °C e 25 °C) ou da água do mar (entre 16 °C e 22 °C), com humidade do ar a rondar os 80 % e, em geral, com um regime de ventos contínuo (DROTRH/INAG, 2001). A circulação geral atmosférica é condicionada pelo

posicionamento do denominado «anticiclone dos Açores». A geomorfologia das ilhas, com estruturas com forte desenvolvimento em altitude, potencia uma variação espacial da queda pluviométrica, tornando-a determinante na sazonalidade climatológica da Região (DROTRH/INAG, 2001).

O clima dos Açores pode ser considerado chuvoso com uma distribuição anual da precipitação regular, sendo que o mês mais húmido regista uma precipitação apenas três vezes superior à verificada, em média, no mês mais seco. No entanto, 75 % da queda pluviométrica concentra-se no período compreendido entre Outubro e Março. A precipitação média anual é de 1930 mm e a evapotranspiração real média é de cerca de 580 mm (DROTRH/INAG, 2001).

2.1.3. Enquadramento Geodinâmico e Vulcanismo dos Açores

O enquadramento geodinâmico das ilhas justifica a actividade sísmica do arquipélago e potencia a existência de relevantes manifestações hidrotermais e campos fumarólicos principalmente nas ilhas de São Miguel, Terceira, Pico, Faial, Graciosa e Flores (Cruz, 2003; Cruz & França, 2006). As ilhas encontram-se próximas da junção tripla entre as placas euroasiática, americana e africana (Fig. 2.2).

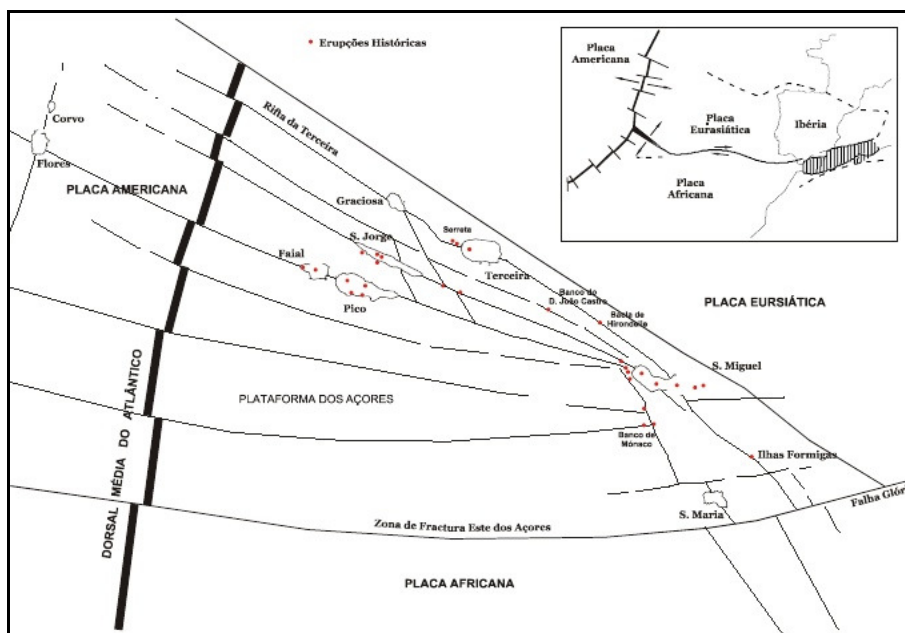


Fig. 2.2 – Principais acidentes tectónicos que interactuam na região dos Açores.

À excepção das ilhas Flores e Corvo que ficam localizadas na placa Americana, todas as outras ilhas ficam situadas a Este desta placa. A Crista Médio-Atlântica encontra-se a limitar a placa

Americana das restantes, com um alinhamento Norte-Sul do Atlântico sendo intersectada por falhas transformantes de orientação geral E-W. O limite entre as placas Euroasiática e Africana é estabelecido a Este da ilha de Santa Maria por um troço da actual Falha Glória; para Oeste da referida ilha existem alguns modelos relativamente ao limite entre as duas placas (França et al., 2003). Forjaz (1983) considera a existência de uma microplaca dos Açores, sendo esta microplaca triangular delimitada pela Crista Médio-Atlântica a ocidente, a Zona de Fractura Este dos Açores a Sul e o Rifte da Terceira a Nordeste.

A geologia do arquipélago comprova a existência de vários tipos eruptivos. Santa Maria, São Jorge e Pico, assim como partes do Faial e São Miguel, por exemplo, estão relacionados com erupções havaianas a estrombolianos. Assim, lavas basálticas subaéreas de tipo “pahoehoe” e “aa” estão intercaladas com depósitos piroclásticos e cones de escórias encontram-se posicionados ao longo de alinhamentos tectónicos (Nunes, 1999; França et al., 2006).

São conhecidas 26 erupções vulcânicas no arquipélago dos Açores, estando reportadas 12 como erupções subaéreas nas ilhas São Miguel, Terceira, S. Jorge, Pico e Faial, maioritariamente, de carácter efusivo e de natureza básica (França et al., 2003). Como excepção poderá referir-se a erupção ocorrida nas caldeiras das Furnas em 1439-43 e 1630 de natureza ácida e com características subplinianas, pliniano e hidromagmático (Guest et al., 1999; França et al., 2003).

Em 1957/58, a erupção nos Capelinhos na extremidade ocidental do Faial e a erupção a NW da Ponta da Serreta ao largo da ilha da Terceira, ocorrida em 1998/2000 foram os últimos eventos eruptivos ocorridos nos Açores, atestando a existência de um vulcanismo activo (Forjaz et al., 2000). Existem, em algumas das ilhas, tais como São Miguel e Terceira, manifestações secundárias de vulcanismo expressas sob a forma de fumarolas, emanações gasosas difusas em solos e nascentes termais (Cruz, 2003; Cruz & França, 2006).

A morfologia dos solos é essencialmente de tipo Andossolos, marcado pelas diferentes características químicas, mineralógicas e físicas dos materiais resultantes dos diversos episódios eruptivos (DROTRH/INAG, 2001).

2.1.4. Aspectos Hidrológicos

O arquipélago dos Açores é caracterizado, em termos de recursos hídricos superficiais, por bacias hidrográficas de pequena dimensão, com áreas inferiores a 30 km². Cerca de 90 bacias endorreicas, resultantes do colapso de aparelhos vulcânicos, assumem um papel muito importante na dinâmica hidrológica representando, no seu conjunto, uma reserva de água que ronda os 90 x 10⁶ m³. As lagoas, nomeadamente nas ilhas de São Miguel, Terceira, Pico, Flores e

Corvo, funcionam como reservatórios naturais de água superficial e alimentam aquíferos subterrâneos e diversas nascentes. De referir, as lagoas das Fajãs dos Cubres e de Santo Cristo, na ilha de São Jorge, pela sua importância ecológica, como águas de transição, ou seja, águas com características intermédias entre águas interiores e águas costeiras (DROTRH/INAG, 2001).

2.2. Enquadramento Geral da Ilha São Miguel

2.2.1. Caracterização Geomorfológica

São Miguel é a maior ilha açoriana com uma área de 747 km² e também a mais povoada (cerca de 176 hab/km²). A morfologia da ilha é complexa e diversificada dominada pelo seu carácter vulcânico e acção dos elementos naturais (d'Abreu et al., 2005). No âmbito da geomorfologia regional, Zbyszewski et al. (1958, 1959) estabeleceram oito unidades geomorfológicas: Maciço Vulcânico das Sete Cidades; Região dos Picos; Maciço Vulcânico da Serra de Água do Pau; Planalto da Achada das Furnas; Vulcão das Furnas; Vulcão da Povoação; Região da Tronqueira e do Nordeste; Plataforma Litoral do Norte.

2.2.2. Caracterização Geológica

A geologia da ilha de São Miguel é caracterizada pela existência de três vulcões activos (Sete Cidades, Fogo e Furnas) associados a erupções essencialmente explosivas de magmas de natureza traquítica *s.l.*. Os topos dos aparelhos vulcânicos originaram caldeiras de grande diâmetro e de idade quaternária (Guest et al., 1999).

Baseado em critérios de natureza petrográfica, Zbyszewski et al. (1958, 1959), estabeleceram uma ordenação das erupções vulcânicas da ilha, segundo o qual: as erupções basálticas e ankaramíticas que formaram a parte oriental da ilha se terão iniciado durante o Neogénico (Miocénico e Pliocénico), tendo-se seguido a formação do vulcão da Povoação com o aparecimento de andesitos peridotíticos. Contemporaneamente com o funcionamento do vulcão da Povoação, o vulcão das Furnas entrou em actividade emitindo sucessivamente lavas traquíticas e sobretudo andesitos peridotíticos. Mais ou menos na mesma época, é possível que se tivessem começado a formar os vulcões da Serra de Água de Pau e das Sete Cidades. Depois das primeiras erupções do vulcão das Furnas formou-se a sua caldeira por explosão e abatimento. A edificação da maior parte dos aparelhos secundários na superfície do planalto da Achada das Furnas, com erupções de andesitos peridotíticos e de basaltos, deu-se depois da formação da cratera principal das Furnas.

É provável que, concomitantemente, se tivessem dado erupções do mesmo tipo nas vertentes exteriores do maciço das Sete Cidades e na zona dos Picos da região de Ponta Delgada. Nas escarpas da área da Povoação e do Faial da Terra numerosos filões de andesito peridotítico, contemporâneos das erupções da Achada das Furnas, cortaram as lavas andesíticas mais antigas. As erupções de traquitos plagioclásicos, nos vulcões das Furnas e da Povoação, precederam as erupções dos traquitos alcalinos e hiperalcalinos. No mesmo momento, erupções de basaltos e de andesitos peridotíticos continuaram na periferia da Serra de Águas de Pau, na área de Ponta Delgada e na periferia do maciço das Sete Cidades, prolongando-se até os tempos históricos (Zbyszewski et al., 1958).

Posteriormente, Forjaz (1983, 1998) individualizou 6 unidades vulcanoestratigráficas (Fig. 2.3) na ilha: Complexo Vulcânico do Nordeste, Complexo Vulcânico da Povoação, Complexo Vulcânico das Furnas, Complexo Vulcânico das Sete Cidades, Complexo Vulcânico do Fogo e Complexo Vulcânico dos Picos, por ordem cronológica decrescente, sendo que apenas os Complexos Vulcânicos do Nordeste e da Povoação se encontram extintos.

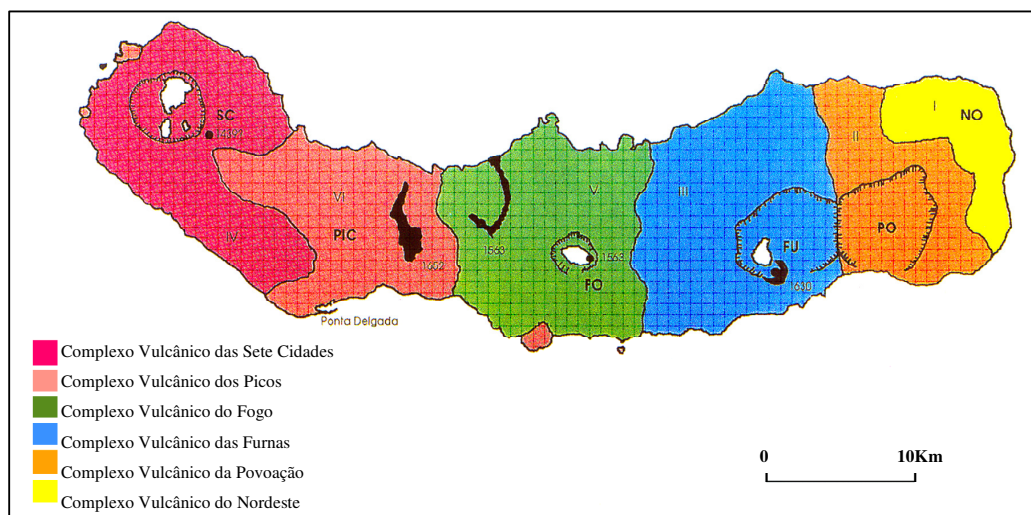


Fig. 2.3 - Esquema vulcanológico da ilha de São Miguel (V.H.Forjaz, 1983 mod.).

Complexo Vulcânico do Nordeste: este complexo apresenta, na parte mais oriental da ilha, uma morfologia bastante acidentada cortada por uma densa rede de filões. Esta unidade vulcanoestratigráfica é constituída, geralmente, por escoadas lávicas e depósitos piroclásticos (Zbyszewski et al., 1958; França et al., 2003).

Complexo Vulcânico da Povoação: Contiguamente ao complexo vulcânico do Nordeste, o complexo vulcânico da Povoação corresponde a um vulcão central com caldeira, cujos produtos vulcânicos resultantes da actividade vulcânica se encontram cobertos pelos produtos emitidos

pelo vulcão das Furnas. Não obstante esta situação, nas arribas da costa Sul é possível verificar-se a natureza dos depósitos do vulcão da Povoação constituído, essencialmente, por escoadas de lava e depósitos piroclásticos (Forjaz, 1986).

Complexo Vulcânico das Furnas: O vulcão central das Furnas (Fig. 2.4), localizado na zona mais a Sul do complexo vulcânico das Furnas é considerado o mais recente dos vulcões traquíticos em São Miguel. Esta unidade vulcanoestratigráfica apresenta essencialmente uma composição traquítica (Guest et al., 1999).

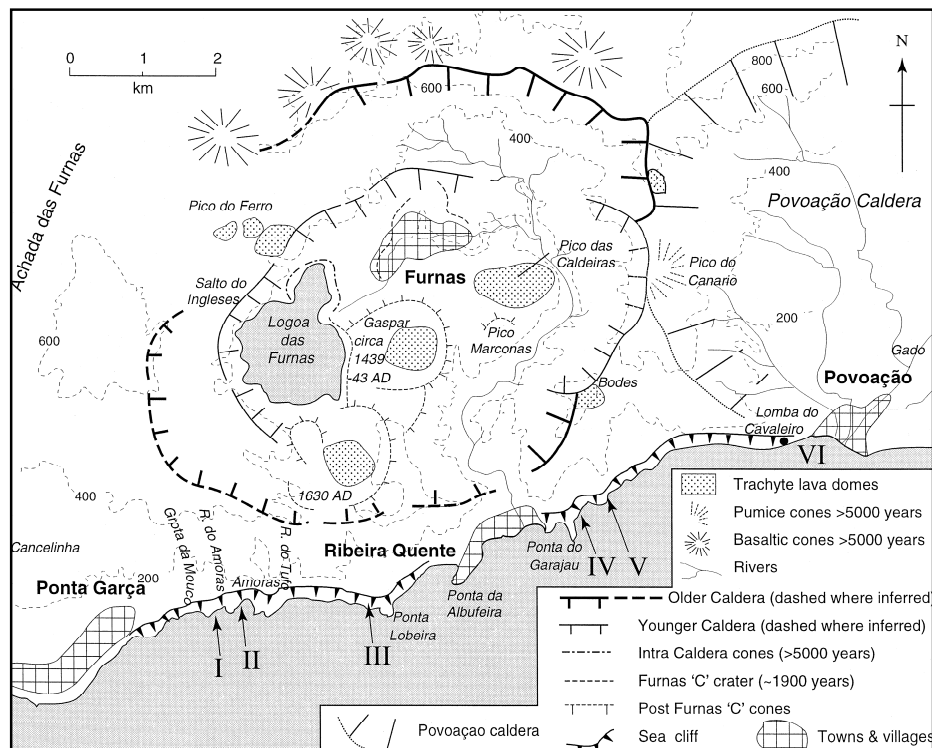


Fig. 2.4 – Mapa com as principais características do vulcão das Furnas e zona circundante (adaptado de Guest et al., 1999).

O vulcão das Furnas, contrariamente ao que se sucede com os vulcões Sete Cidades ou Fogo, não apresenta um aparelho vulcânico bem desenvolvido e está edificado sobre o complexo lávico da Povoação/Nordeste localizado a Este das Furnas (Guest et al., 1999).

A actividade vulcânica é, predominantemente, de tipo explosivo, sendo os materiais expelidos de composição traquítica. Associados ao vulcão das Furnas existem, por vezes, a instalação de domos e escoadas de lava muito espessas (Guest et al., 1999).

No topo do vulcão central das Furnas existe um complexo de caldeiras associadas a uma sequência de episódios de colapso (Fig. 2.5), sendo que dois deles ocorreram nos últimos 5000

anos e originaram áreas a que actualmente correspondem o lugar das Furnas e a Lagoa das Furnas (Guest et al., 1999).

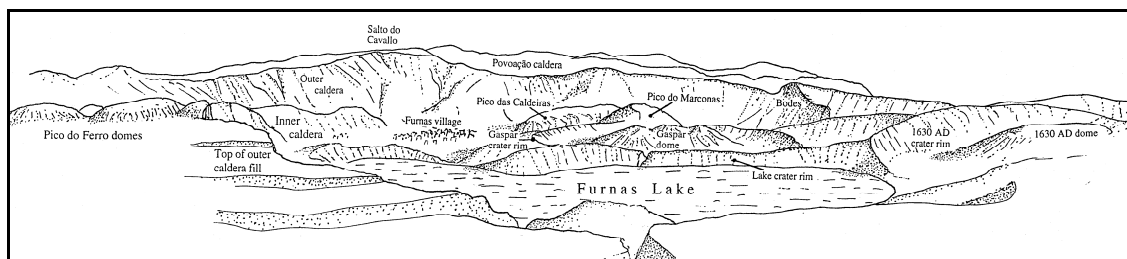


Fig. 2.5 – Representação esquemática da Caldeira das Furnas (Guest et al., 1999).

Dos três vulcões centrais de São Miguel, os materiais do vulcão das Furnas são aqueles que denotam uma composição ligeiramente mais potássica; o vulcão do Fogo apresenta uma tendência peralcalina e o vulcão das Sete Cidades revela-se como o mais sódico (Moore, 1991).

Complexo Vulcânico das Sete Cidades: o vulcão central das Sete Cidades localiza-se na parte mais ocidental da ilha e está ligado ao complexo vulcânico do Fogo pela zona fissural correspondente ao complexo vulcânico dos Picos (Queiroz, 1997 *in* França et al., 2003).

As formações vulcânicas relacionadas com a actividade do vulcão central das Sete Cidades incluem escoadas lávicas, depósitos vulcanoclásticos e depósitos piroclásticos. A formação da caldeira de forma circular, situada no topo do vulcão, deverá ter ocorrido em três fases distintas datadas de há 36.000 anos, 29.000 anos e 16.000 anos, respectivamente (Queiroz, 1997 *in* França et al., 2003).

Complexo Vulcânico do Fogo: o vulcão central do Fogo foi erigido mediante a acumulação de escoadas lávicas, domos e depósitos piroclásticos, essencialmente de natureza traquítica. Nos últimos 4.000 anos, as erupções vulcânicas foram, essencialmente, restritas a intracaldeira e de tipo explosivo contribuindo na construção do vulcão com depósitos de pedra-pomes, escoadas piroclásticas, *surges* e *mudflows*. Intercalados com estes episódios explosivos, localizaram-se, nos flancos do aparelho vulcânico central, centros eruptivos de carácter menos explosivo (França et al., 2003).

Complexo Vulcânico dos Picos: o complexo vulcânico dos Picos localiza-se entre os flancos Este do vulcão central das Sete Cidades e os flancos Oeste do vulcão central do Fogo. A actividade vulcânica associada a este complexo é, essencialmente, de tipo efusivo (de baixa a média explosividade), nomeadamente dos tipos havaiano e estromboliano, da qual resultou a edificação de cones de escórias e a emissão de escoadas lávicas (França et al., 2003).

2.2.2.1. Caracterização Geológica dos Locais Amostrados

2.2.2.1.1. Depósitos das Caldeiras Naturais e das Fumarolas

A caracterização geológica que se segue é baseada no estudo de Zbyszewski et al. (1959), e será restringida aos locais amostrados no presente projecto de investigação: Ribeira Grande e Furnas, São Miguel.

As amostras colhidas na ilha de São Miguel correspondem às Formações Sedimentares dos Depósitos das caldeiras naturais e das fumarolas: o material recolhido corresponde a depósitos de precipitação, siliciosos, esbranquiçados, acinzentados ou ferruginosos, acompanhados muitas vezes por efflorescências de enxofre.

Estes depósitos acompanham sempre as nascentes de águas minerais, as caldeiras naturais e os pontos de saída das fumarolas. Três grupos podem ser estabelecidos: Fumarolas da Ribeira Quente, Caldeiras da Ribeira Grande e Caldeiras das Furnas. Para efeito desta dissertação serão destacadas as Caldeiras da Ribeira Grande e as Caldeiras das Furnas.

a) Caldeiras da Ribeira Grande

Estas caldeiras estão situadas na vertente Norte do Maciço Vulcânico da Serra de Água de Pau, a Sudeste da Vila de Ribeira Grande (Fig. 2.6) e representam, actualmente, a influência da actividade vulcânica do Maciço da Serra de Água de Pau.

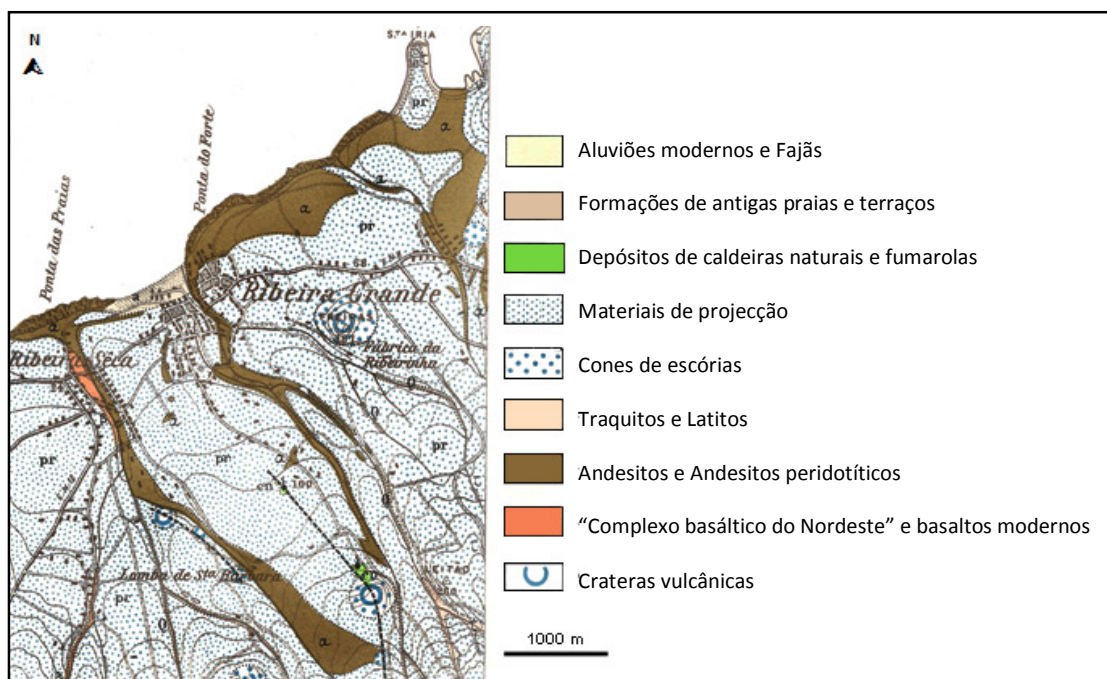


Fig. 2.6 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha A) (Zbyszewski et al., 1959).

b) Caldeiras das Furnas

Os depósitos deste grupo podem ser observados nas margens da Lagoa das Furnas, a Sudeste do Pico do Ferro, no Parque de D. Beatriz do Canto, em volta das caldeiras e do Balneário das Furnas, e nas margens da Ribeira dos Tambores (Fig. 2.7).

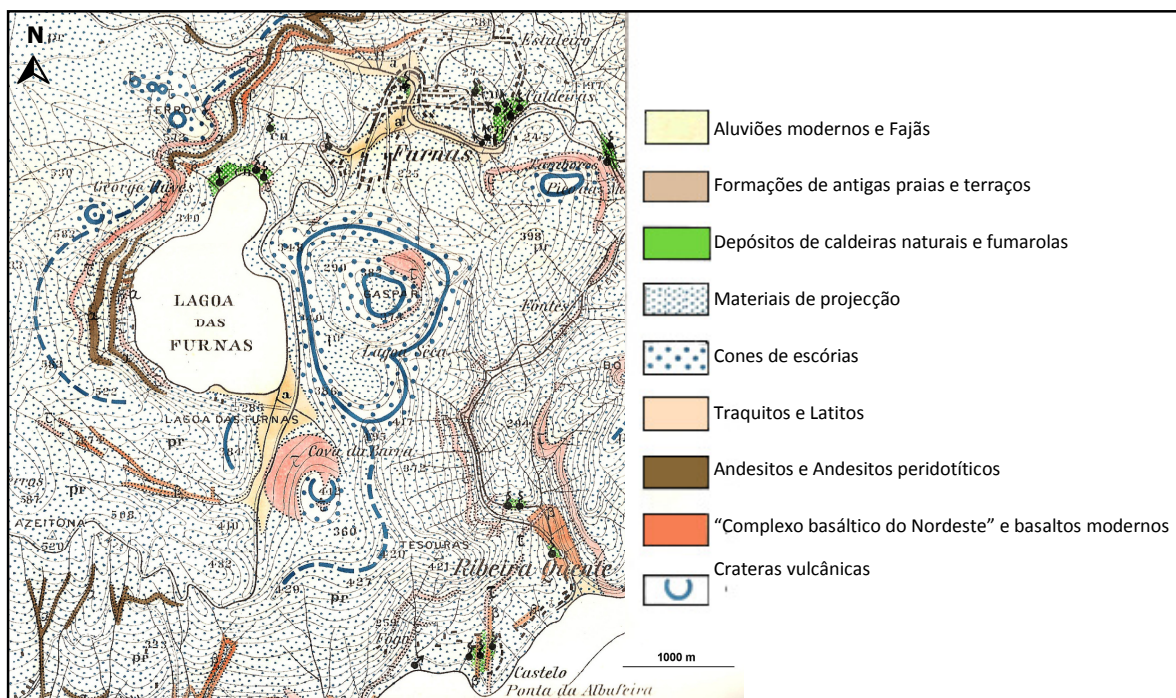


Fig. 2.7 – Excerto da Carta Geológica da ilha de São Miguel (Folha B) (Zbyszewski et al., 1959).

Todas estas caldeiras naturais e fumarolas estão situadas no interior da grande cratera das Furnas, no fundo da depressão que separa o seu bordo norte dos aparelhos traquíticos centrais, contemporâneos das últimas erupções.

2.2.3. Hidrologia

A ilha exhibe manifestações secundárias resultantes da actividade vulcânica, nomeadamente numerosas nascentes de águas termais e minerais de quimismo diverso, assim como fumarolas nas quais as lamas fervilham a elevadas temperaturas (d'Abreu *et al.*, 2005).

2.2.3.1. Águas Minerais

A presença de águas minerais está relacionada com a existência dos três grandes complexos vulcânicos da Serra da Água de Pau, Furnas e Povoação. Os estudos analíticos destas águas são da

autoria do Professor Eng. A. Herculano de Carvalho (1955), extraídos da notícia explicativa da folha A e B da Carta Geológica de São Miguel (Zbyszewski et al., 1959).

a) Serra da Água de Pau

Nas vertentes noroeste da Serra da Água de Pau, as águas sulfatadas-alumínicas quentes (90.2 °C) da Caldeira Velha, situada a uma altitude de 315 m, têm um pH de 3.13.

Relacionados com este complexo vulcânico existem, na sua vertente norte, as águas ácidas hipertermais das Caldeiras da Ribeira Grande, nas quais não existe o ião bicarbonato. São águas sulfurosas que nascem a alta temperatura (69.1 °C na Caldeira Pequena e 54.8 °C na Caldeira Grande) e que abastecem um pequeno balneário designado por Banhos da Coroa. O pH das duas caldeiras referidas é respectivamente de 2.96 e 3.13.

Algumas águas carbogasosas, atermas ou hipotermas, são utilizadas como águas de mesa. As mais conhecidas são as águas de Lombadas (15.3 °C), situadas num vale a Nordeste da Lagoa do Fojo, as águas da Ladeira da Velha (30.4 °C) que nascem na beira do mar, na costa norte da ilha entre o Porto de Santa Iria e o Porto Formoso, e a água dos Castelinhos (24 °C), no vale da Ribeira de Água d'Alte.

b) Vulcão das Furnas

No vale das Furnas existem vários tipos de águas minerais, das quais, no âmbito deste projecto, serão salientadas as seguintes:

- *Águas alcalinas-hipertermais (grupo das caldeiras naturais)* - Essencialmente bicarbonatadas sódicas, sem dióxido de carbono livre, fortemente silicatadas e fluoretadas, muito mineralizadas, sulfurosas, boratadas, arsenicais. Pertencem a este grupo as águas da Caldeira Grande (99.0 °C) e as águas da Caldeira do Esguicho (97.0 °C). A alcalinidade da Água Santa é de 7.60 mval, ao passo que a alcalinidade das outras águas do mesmo grupo varia entre 10.12 e 12.65 mval.

- *Águas levemente acídulas, hipertermais (grupo dos balneários)* - São águas bicarbonatadas sódicas, ligeiramente gasocarbónicas e muito silicatadas, com sulfurosidade fraca ou nula, fluoretadas, de mineralização média ou elevada. Algumas águas destes grupos são férreas. Pertencem a este grupo as águas do Caldeirão (73.4 °C), Quenturas (59.8 °C), Padre José (57.6 °C), Grutinha II (45.2 °C), Morangueira (43.5 °C), Grutinha I (43.1 °C), Torno (39.8 °C) e Água Férrea da Câmara (38.7 °C). De notar que, enquanto as águas Padre José e Caldeirão são próximas do grupo alcalino-hipertermal e possuem uma alcalinidade de 5.32 e 4.66 mval, em todas as outras águas deste grupo a alcalinidade varia entre 10.2 e 17.2 mval (o mais alto valor em bicarbonato).

- *Águas acidulas frias* - Pertencem a esta categoria as águas fortemente gasocarbónicas (até 2.3 g.l⁻¹ de CO₂ livre, nas águas do Chalet Frio) de fraca mineralização, pouco ou não sulfúricas, as quais se subdividem em águas fluoretadas e águas não fluoretadas.

Águas fluoretadas (F⁻ entre 1.2 e 2.1 mg.l⁻¹) - Pertencem a este tipo as nascentes da Água Prata (20.4 °C), Miguel Henriques (16.2 °C), Água Azeda (16.2 °C) e Chalet Frio (15.5 °C). Todas são bastante férreas, com teores relativamente altos em Mn, Cu e As. A nascente Dr. Bruno (19.4 °C), embora aqui incluída, é considerada de um tipo intermédio. A alcalinidade destas águas varia entre 1.98 e 3.24 mval.

Águas não fluoretadas (F⁻ 1.0 mg.l⁻¹) - Pertencem a este grupo as nascentes Dr. Frederico (17.7 °C), Água da Helena (15.8 °C) e Serra do Trigo (15.5 °C). A alcalinidade destas águas varia entre 0,90 e 2,64 mval.

- *Águas ácidas hipertermais* - As caldeiras naturais da Lagoa das Furnas estabelecem uma transição para este tipo (61.5 °C). Embora o valor do pH seja de 4.42 têm que ser incluídas neste tipo. A alcalinidade destas águas é negativa (ausência do ião bicarbonato). Pelo contrário nota-se a presença de ácidos livres tais como H₂SO₄ e HCl.

c) *Vulcão da Povoação*

Relacionada com o Vulcão da Povoação apenas é conhecida uma nascente de «Água Azeda», a qual se situa num vale afluente da Ribeira do Buraco, a NW de Voltas.

Relativamente aos caudais das várias nascentes, e ainda segundo o Prof. Herculano de Carvalho (Herculano de Carvalho, 1955 *in* Zbyszewski et al., 1959), estes seriam variáveis (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Caudais (l.min⁻¹) de nascentes da ilha de São Miguel (Herculano de Carvalho, 1955 *in* Zbyszewski et al., 1959).

Nascentes	Caudal (l.min ⁻¹)
Caldeira Grande	61.1
Grutinha	6.0
Quenturas	36.0
Caldeirão	32.0
Água Azeda	30.7
Água de Prata	6.0
Água Santa	0.9
Torno	15.5
Caldeira do Asmodeu	11.9
Miguel Henriques	2.6

2.2.4. Aspectos Climáticos

A ilha São Miguel apresenta um clima oceânico temperado, caracterizado por uma reduzida amplitude térmica, moderada temperatura e elevada humidade do ar, chuvoso e com queda de chuva estival considerável, em consequência da forte influência da corrente do Golfo e da presença, frequente, do anticiclone dos Açores (d'Abreu et al., 2005).

2.3. Enquadramento Geral da Ilha Terceira

2.3.1. Caracterização Geomorfológica

A ilha Terceira, com 382 km², é a terceira maior ilha do arquipélago e conta com uma densidade populacional de 139.5 hab/km² (d'Abreu et al., 2005). A geologia da ilha Terceira é dominada por dois vulcões compósitos activos com caldeira, Vulcão do Pico Alto, na zona central da ilha, e o Vulcão de Santa Bárbara, na extremidade ocidental da ilha, conectados por uma zona de vulcanismo fissural, com vários cones de escórias, de orientação NW–SE (Nunes, 2000b). Os materiais emitidos por este vulcanismo fissural sobrepõem-se aos depósitos dos vulcões centrais com caldeira, Guilherme Moniz e Cinco Picos (d'Abreu et al., 2005).

2.3.2. Caracterização Geológica da Terceira

Baseado em trabalhos anteriores alusivos à geologia da ilha Terceira, nomeadamente os estudos de Zbyszewski et al. (1971) e Forjaz (1990), Nunes (2000a, b *in* França et al., 2003) propõe a seguinte ordem cronológica decrescente para os episódios vulcânicos: Vulcão dos Cinco Picos; Vulcão de Guilherme Moniz; Vulcão de Santa Bárbara; Vulcão do Pico Alto e a Zona Basáltica Fissural (Fig. 2.8).

Vulcão dos Cinco Picos: vulcão constituído essencialmente por uma alternância de escoadas lávicas e depósitos piroclásticos (incluindo importantes ignimbritos). Na zona intracaldeira dos Cinco Picos existem em abundância lavas associadas a um vulcanismo fissural mais recente (França et al., 2003).

Vulcão de Guilherme Moniz: apesar de bastante erodido, verifica-se a existência de domos traquíticos e de centros eruptivos basálticos *s.l.*, dois cones surtseianos e ignimbritos (França et al., 2003).

Vulcão de Santa Bárbara: o Vulcão de Santa Bárbara localiza-se na zona mais ocidental da ilha Terceira. Os episódios vulcânicos que caracterizam este vulcão iniciam-se com um vulcanismo mais básico, essencialmente de tipo mugarítico e havaítico, havendo evoluído para um

vulcanismo mais explosivo responsável pela formação de domos traquíticos s.l. e por depósitos pomíticos de queda (França et al., 2003).

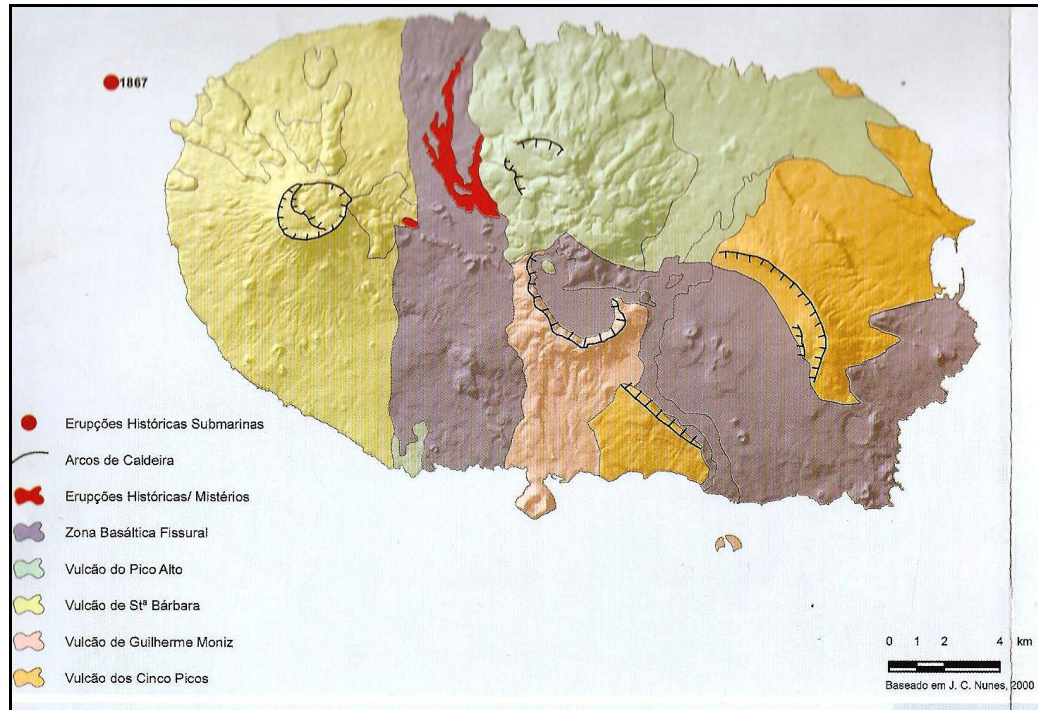


Fig. 2.8 – Esquema estratigráfico da ilha Terceira (Nunes, 2000).

Vulcão do Pico Alto: estendendo-se desde os Biscoitos até às Lajes, Pico Alto corresponde a uma alternância de produtos piroclásticos e escoadas lávicas de natureza traquítica e pantelerítica.

Zona Basáltica Fissural: esta unidade é dominada por um vulcanismo basáltico s.l. predominantemente de tipo havaiano e estromboliano, cuja actividade tem prevalecido sobretudo no seu sector NW (França et al., 2003).

2.3.2.1. Geologia dos Materiais Colhidos na Ilha Terceira

2.3.2.1.1. Depósitos Fumarolianos das Furnas do Enxofre

Os depósitos fumarolianos das Furnas do Enxofre estão localizados no centro da ilha, na vertente SW do Maciço Vulcânico do Pico Alto e a NE do Pico da Bagacina (Fig. 2.9). Estes depósitos estão relacionados com a presença de um campo fumaroliano, com saídas de gases de temperatura muito elevada. As rochas, bastante alteradas no local referido, estão localmente cobertas de uma lama siliciosa e de eflorescências de enxofre.

Em 1760 deixou de se verificar actividade nas referidas fumarolas, marcando assim o prelúdio da erupção vulcânica que se deu alguns meses mais tarde, em 1761 (Zbyszewski et al., 1971).

As Furnas do Enxofre estão localizadas numa ligeira depressão em zonas de altitude, associadas a fenómenos de desgaseificação vulcânica e a uma deficiente drenagem natural e vegetação higrófila (d'Abreu et al., 2005).

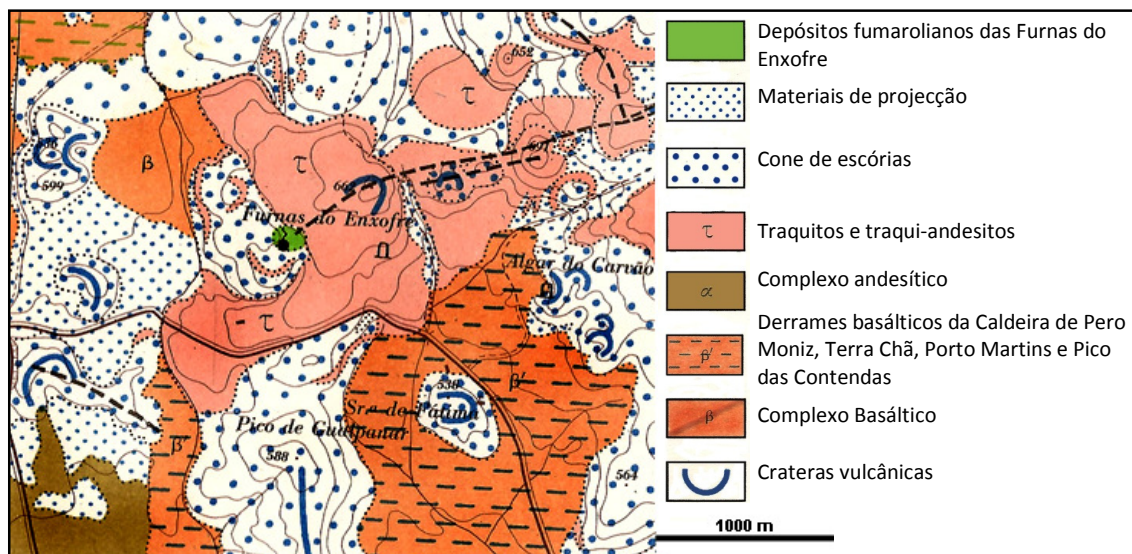


Fig. 2.9 – Excerto da Carta Geológica da ilha Terceira (Zbyszewski et al., 1971).

2.3.3. Hidrologia

A ilha Terceira possui numerosas nascentes de água. Uma das principais reservas naturais corresponde a pequenos ribeiros subterrâneos existentes por baixo das lavas basálticas modernas na caldeira do Guilherme Moniz. Na parte oriental da ilha, as nascentes situadas na serra e os furos existentes são fonte de abastecimento das povoações locais (Zbyszewski et al., 1971).

2.3.4. Aspectos Climáticos

A ilha Terceira apresenta, tal como São Miguel, um clima oceânico temperado, caracterizado por uma reduzida amplitude térmica, moderada temperatura do ar (na ordem dos 16.8 °C), elevada humidade do ar, chuvoso e com queda de chuva estival considerável em consequência da forte influência oceânica e da presença, frequente, do anticiclone dos Açores. Nesta ilha, a pluviosidade é mais acentuada do que a verificada em São Miguel (d'Abreu et al., 2005).

3.1. Metodologia Analítica

3.1.1. Preparação das Amostras

3.1.1.1. Amostras Comerciais e Lamas Vulcânicas

As amostras comerciais e as lamas vulcânicas foram secas em estufa, a ± 50 °C, e uma alíquota do material foi arquivada conforme as características iniciais.

3.1.1.2. Águas

As águas foram colhidas para recipientes directamente da queda de água da fonte termal ou mineral, em São Miguel. As amostras foram filtradas com o objectivo de retirar possíveis partículas de maior dimensão e refrigeradas até análise.

3.1.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica permite inferir a granularidade, ou seja, a distribuição dimensional do grão. Esta está directamente relacionada com certas propriedades do material, tais como a viscosidade e plasticidade.

A análise granulométrica das amostras estudadas foi efectuada por crivagem por via húmida para as fracções superiores a 0.063 mm e por analisador de partículas com fontes de raios X para as fracções inferiores a 0.063 mm ou 0.090 mm.

3.1.2.1. Rendimento Granulométrico

O fraccionamento das amostras de lama foi efectuada por crivagem por via húmida com peneiros ASTM (American Standards for Testing Materials) de malha 2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 0.212 mm, 0.125 mm e 0.063 mm. A crivagem mais fina efectuada na amostra de bentonite, utilizada no segundo ensaio de maturação, foi de 0.090 mm por uma questão de agilização do início do processo de maturação. A amostra total foi homogeneizada em água destilada e crivada sucessivamente pelos peneiros com decrescente dimensão de malha. O material retido em cada peneiro foi colocado em recipientes e seco, numa estufa, a ± 50 °C. Após seco, as fracções foram pesadas para cálculo do rendimento granulométrico da amostra, ou seja, o cálculo das

percentagens (em peso) das determinadas fracções granulométricas de acordo com a seguinte fórmula:

$$Rend = \frac{pf}{pi} \times 100$$

Rend – Rendimento em percentagem;

Pf – Peso da fracção granulométrica, seca (g);

Pi – Peso da toma inicial, seca (g).

3.1.2.2. Análise da Fracção Fina

A análise granulométrica da fracção inferior a 0.063 mm ou 0.090 mm foi efectuada com um analisador de tamanho de partículas com fonte de raios X, modelo Sedigraph 5100, que utiliza como princípio de funcionamento o método da sedimentação. Este aparelho utiliza um feixe raios X de baixa energia e um detector para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes), numa célula que contém o líquido de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 1 %). O tamanho das partículas é registado como um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.). A análise permite determinar, entre outros parâmetros, a percentagem cumulativa de acordo com a dimensão das partículas, o diâmetro médio das partículas bem como o diâmetro modal.

3.1.3. Análise Mineralógica

3.1.3.1. Difracção Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. K. Roentgen. São radiações electromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. Os comprimentos de onda dos raios X são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda da luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações (Terroso, 2005).

Numa substância, os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticulares são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal actua como uma rede de difracção de raios X (Terroso, 2005).

Em determinadas condições, os electrões de cada átomo difundem a radiação de modo coerente o que dá origem a que, em certas direcções, as ondas difundidas estejam em fase, simultaneamente. Em resultado da difracção originam-se diagramas que diferem de mineral para

mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento (Terroso, 2005).

Neste método utiliza-se um detector muito sensível aos raios X para receber a radiação difractada. Os registos difractométricos ou difractogramas traduzem directamente a intensidade das riscas de difracção, os picos, em função do ângulo de difracção 2θ . Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, ângulo 2θ inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, selecção da altura de impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento, constante de tempo, escala de registo e velocidade do papel de registo.

A quantidade da toma das amostras analisadas foi constante e efectuaram-se registos difractométricos entre 2° e 60° (2θ) dos quais se retiraram informações qualitativas. Os registos obtidos permitiram identificar os minerais argilosos, os minerais não argilosos e proporcionar uma quantificação relativa dos teores desses minerais.

O método analítico utilizado nos estudos realizados foi o método das poeiras cristalinas, sendo um gráfico o modo de registo (técnica de difractometria de pós).

Para a obtenção dos difractogramas dos agregados não orientados e orientados utilizou-se um difractómetro Philips/Panalytical X'Pert-Pro MPD constituído por um gerador PW 3040 e um goniómetro PW 3050/60 com registo em impressora. Foi utilizada a radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), com as seguintes condições operacionais: 30mA, 50kV e velocidade de rotação do goniómetro de $0.02^\circ (2\theta) \text{ s}^{-1}$.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de dhkl correspondentes às diversas difracções ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes às difracções, para além de outros dados informativos (Gomes, 1979). Também foram utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley & Brown (1980) para identificação complementar dos difractogramas.

3.1.3.1.1. Análise de Agregados Não Orientados (ANO)

Para a análise dos agregados não orientados foi retirada uma pequena porção de amostra (cerca de 1 g) previamente desagregada de forma suave num almofariz de ágata (de forma a não alterar

a granulometria). A amostra foi colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difractómetro de raios X comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais.

3.1.3.1.2. Análise de Agregados Orientados (AO)

Para análise da fracção argilosa (<0.002 mm) foram preparados agregados orientados por sedimentação em meio húmido de acordo com a Lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante (V):

$$V(cm/s) = \frac{g \times D \times (ds - dm)}{18\eta}$$

em que,

g – constante da gravidade (em unidades cgs);

D – diâmetro da esfera (em cm);

ds – peso específico da substância que constitui a esfera (em g/cm³);

dm – peso específico do meio dispersante (em g/cm³);

η – viscosidade do meio dispersante (em poises).

Sabendo-se que para um meio dispersante como a água destilada, com viscosidade constante para temperatura fixa (a 20 °C, η=1cp), se conhece a diferença entre o peso específico da argila e o peso específico da água e o valor da constante g, então, a velocidade V é directamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação é possível determinar a profundidade atingida, quando decorridos certos intervalos de tempo, por partículas com determinado diâmetro esférico que caem numa suspensão sob efeito da gravidade (Gomes, 1988).

À dispersão da argila em água destilada e se possível desionizada deve adicionar-se desfloculante, normalmente hexametáfosfato de sódio, na quantidade adequada para que esta se apresente desfloculada. A concentração de sólidos da suspensão não deve ser superior a 1-2 % em peso/volume. A queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas. As partículas argilosas possuem cargas eléctricas e a queda não é perfeitamente livre.

A Tabela 3.1 contém os tempos de sedimentação para partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) igual ou inferior a 0.002 mm para uma queda de 20 cm, em função das

temperaturas mais vulgares nos laboratórios, considerando para a densidade da amostra $\rho_s=2.65$ g/cm³ (peso específico médio das partículas de argila).

Tabela 3.1 - Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e. < 0.002 mm.

Temperatura (°C)	Tempo (h:m:s)
17	16:48:16
18	16:22:25
19	15:58:08
20	15:35:01
21	15:12:00
22	14:50:33
23	14:29:01
24	14:08:49
25	13:49:24

O procedimento experimental foi o adoptado por Terroso (2005) em que se colocou 10 g de amostra de fracção <0.063 mm numa proveta de 1000 ml, na qual foi previamente assinalada a altura de queda de 20 cm. Adicionou-se água destilada até perfazer o volume de 970 ml e agitou-se. Adicionaram-se 3 a 4 gotas de hexametáfosfato de sódio [Na(PO₄)₆] a 1 %, em caso da amostra flocular após agitar a suspensão. Levou-se a suspensão ao ultra-sons cerca de 2 minutos e estabilizou-se a suspensão quando necessário, adicionando 1 ml de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N (caso a suspensão apresente carácter básico) ou 1 ml de amónia (NH₄OH) a 25 % (caso a suspensão apresente carácter ácido) por 1000 ml de solução, para atingir o pH de 7 e melhorar a estabilização electroquímica da suspensão. Perfez-se o volume de 1000 ml (concentração de sólidos da suspensão é de 1 % em peso/volume), agitou-se e aguardou-se o número de horas necessário para que qualquer partícula com dimensão 0.002 mm (existente no topo da coluna de suspensão no início da sedimentação) possa cair 20 cm (de acordo com a Tabela 3.1). Retirou-se o volume correspondente aos 20 cm de queda para um copo devidamente referenciado e assim sucessivamente até que o volume de suspensão correspondente aos 20 cm de queda se apresente límpido, ou seja, sem partículas <0.002 mm em suspensão. Colocou-se o copo numa estufa a ± 60 °C, até completa evaporação da água.

A partir da primeira toma de volume descrita no procedimento anterior pipetou-se 1 ml de solução (<0.002 mm) e colocou-se cuidadosamente sobre lâminas de vidro colocados em local adequado para não sofrerem perturbação e devidamente identificadas. Deixaram-se secar à temperatura ambiente, cerca de 24 horas (Gomes, 1988).

Nos materiais, a sua identificação por difractometria de raios X é auxiliada por meio de certos tratamentos, como a adição de líquidos orgânicos (por exemplo etilenoglicol) e aquecimento a temperaturas determinadas (no caso a 300 °C e 500 °C). O diferente comportamento dos vários minerais a estes tratamentos vai reflectir-se nos difractogramas.

3.1.4. Análise Química

3.1.4.1. Sedimentos

3.1.4.1.1 Determinação do pH

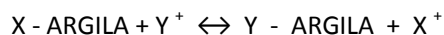
A determinação do pH foi efectuada com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com as soluções-padrão de valores de pH 4.0 e 7.2.

A determinação do pH em laboratório, nas amostras de lama, foi efectuada na proporção 1:2.5, assim, pesaram-se 10 g de amostra e adicionou-se 25 ml de água destilada, deixou-se em contacto durante uma hora, agitando várias vezes com vareta de vidro. Agitou-se a suspensão solo-amostra antes de mergulhar o eléctrodo do aparelho de leitura e efectuou-se a medição depois de estabilizar.

3.1.4.1.2. Capacidade de Troca Catiónica e Catiões de Troca

Os minerais argilosos possuem propriedades de troca de iões (catiões e aniões) que poderão estar fixados na superfície exterior dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores, mas acessíveis das estruturas, por outros iões existentes em soluções aquosas envolventes. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas eléctricas dos minerais argilosos e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas (Gomes, 1988).

O processo de troca de iões é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral argiloso ou argila provoca a libertação dum equivalente de um catião anteriormente fixado. A reacção de troca entre iões fixados na argila e os iões do electrólito pode expressar-se da seguinte forma:



O sentido em que se dá a reacção depende da natureza dos iões X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reacções secundárias. Pode, também, ser influenciada pela presença de matéria orgânica e pela capacidade desta para fixar iões.

A capacidade de troca catiónica (CTC) é o quantitativo máximo de catiões que um mineral argiloso pode permutar e exprime-se normalmente em meq/100g.

O peso dos catiões envolvidos em permutas catiónicas em argilas é muito reduzido. Por exemplo, 100 g de argila com CTC igual a 10 meq por 100 g, adsorvem somente 0.12 de Mg^{2+} .

Existem vários métodos para a determinação da CTC duma argila, mas a maioria assenta na saturação da argila com um catião adequado seguindo-se a determinação analítica da quantidade fixada desse catião.

O método consiste em saturar a amostra com uma solução de acetato de amónio durante 24 horas e, após saturação, o líquido sobrenadante é decantado. A amostra é então filtrada e lavada com álcool etílico para retirar o excesso de solução saturante, dando-se este processo por terminado quando o ião amónio livre não é detectado no filtrado pelo reagente de Nessler. A partir daqui separam-se os processos para a determinação da CTC global e a determinação dos catiões de troca individuais.

Para a determinação da CTC, a amostra lavada e filtrada é destilada juntamente com óxido de magnésio, sendo adicionado ao destilado ácido bórico e o indicador verde de bromocresol. Esta solução é titulada com ácido clorídrico e, a partir do volume de ácido clorídrico gasto na titulação e quantidade de amostra utilizada, calcula-se a CTC em meq por 100 g de amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$T = X(ml) \times 0,1 \times \frac{100}{m}$$

sendo que,

X - volume de HCl gasto na titulação (ml) e m - massa da amostra tomada para análise (g).

O procedimento experimental adoptado foi o descrito por Terroso (2005) apoiando-se nas bases teóricas supracitadas.

O filtrado foi analisado para determinação da concentração dos catiões de troca (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+}). Para isso deixa-se evaporar numa placa a 50 °C o filtrado (que se deve apresentar limpo). Posteriormente, retoma-se a amostra com água desmineralizada a um volume conhecido (50 ml), filtrando-a para um balão volumétrico. Esta solução é depois analisada por absorção atómica segundo a técnica adoptada por Patinha (1996).

3.1.4.1.3. Perda ao Rubro

A Perda ao Rubro (PR) ou Perda por Ignição é correspondente à perda de água por desidratação ou desidroxilação, à combustão de matéria orgânica ou à evolução de outros voláteis (Gomes, 1988). É obtido comparando o peso da amostra calcinada (a 1000 °C, durante 3h) com o da amostra previamente seca (a 110 °C±1 °C) (Gomes, 1988).

A PR é determinada pela seguinte expressão, em percentagem:

$$PR = \frac{(P2 - P1) - (P3 - P1)}{(P2 - P1)} \times 100$$

Onde,

P1 - Peso do cadinho (g);

P2 - Peso do cadinho + amostra seca (g);

P3 - Peso do cadinho + amostra calcinada (g).

Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e descrito por Terroso (2005).

3.1.4.1.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Este método é utilizado para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atómico $Z > 9$, em concentrações compreendidas entre os 100 % e poucos ppm (Gomes, 1988).

O princípio teórico da fluorescência de raios X (FRX) é o efeito da absorção fotoelétrica: todos os elementos químicos presentes num espécime são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detectores do tipo proporcional e de cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990).

A equação de Bragg, está na base da interpretação dos registos de fluorescência (FRX) e de difracção de raios X (DRX).

Na técnica de FRX o espécime a analisar tem um movimento de rotação sobre si mesmo com o qual é satisfeita a condição geométrica de difusão ou difracção (Andrade, 1990). Segundo este

autor, a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa de um material. A análise de um espécime por FRX necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim o espécime deve ser finamente moído (granularidade em média inferior a 0.063 mm) e prensado o pó obtido - pastilha prensada ou fundido o pó obtido com o auxílio de fundente adequado - disco fundido.

Neste tipo de análise faz-se a comparação entre a informação retirada do espécime-problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta que:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$

onde:

I_{sp} - intensidade da risca do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

I_{sr} - intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K - constante;

C_{sp} - concentração da espécie química no espécime-problema;

C_{sr} - concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

A técnica de FRX foi utilizada na fracção < 0.063 mm. A partir desta técnica foram determinados em discos fundidos das amostras e dos padrões, os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), CaO , MgO , MnO , TiO_2 e SO_3 .

O disco fundido permite determinar a concentração dos elementos maiores (de maiores λ) ao passo que a pastilha prensada permite determinar a concentração dos elementos menores (de menores λ). É no disco fundido que os efeitos de matriz têm maior relevância.

A técnica de FRX não é um método analítico absoluto sendo a concentração de um elemento determinada por comparação da intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno são obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas é colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

Na execução dos discos fundidos foi utilizado um equipamento Philips Automatic Bead Machine “Perl’X3”, que possui uma fornalha controlada por um microprocessador. O procedimento experimental executado para a medição dos elementos maiores está de acordo com o descrito por Terroso (2005). O disco fundido é obtido por adição de 9.000 g de fundente (Spectromelt A12[®] – tetraborato de lítio + metaborato de lítio), 0.025 g a 0.030 g de iodeto de sódio (para evitar a fracturação do disco durante o arrefecimento) e 0.250 g de brometo de lítio a 1.000 g de amostra previamente seca num cadinho e posterior execução do programa de fusão no Pearl’X3. O procedimento experimental para a execução de uma pastilha prensada e, conseqüentemente, a determinação da concentração dos elementos menores foi o adoptado por Terroso (2005). De forma resumida, pesaram-se 10.0 g de amostra para um recipiente de plástico e adicionou-se 5 a 8 gotas de álcool polivinílico Moviol a 2 % (aglutinante); homogeneizou-se e colocou-se no molde standardizado da prensa, no qual sofreu uma compressão de até 15t de força, durante 30 s. Após se ter retirado a pastilha esta foi analisada por FRX.

3.1.4.1.5. Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma

Os sedimentos foram analisados para determinação de elementos vestigiais e terras raras num laboratório acreditado (ACME Analytical Laboratories Ltd., ISO 9001:2000), por espectrometria de massa com fonte de plasma por acoplamento induzido (ICP-MS). Através deste método é possível determinar as concentrações de elementos medindo a massa de iões gerada por plasma de gás argon aquecido a 10000 °K e fazendo passar o mesmo por um detector. Os limites de detecção (fornecidos pelo laboratório ACME) são descritos na Tabela A1.1 (ver Anexo I).

3.1.4.2. Águas

3.1.4.2.1. Determinação do pH, Condutividade e Temperatura

A colheita da amostra de água foi realizada com auxílio de um copo de polietileno de forma a prevenir a contaminação das amostras. No local efectuaram-se as medições dos parâmetros físico-químicos, designadamente, a condutividade e pH. Após a estabilização da condutividade, ajustada à temperatura registada no medidor de pH, anotaram-se os valores de pH, temperatura e condutividade.

A determinação dos valores de pH foi efectuada com um aparelho Crison-Hanna (HI 8014) calibrado com as soluções-padrão de valores de pH 4.0 e 7.2. Este aparelho regista, simultaneamente, o valor de temperatura pois possui uma sonda de temperatura incorporada.

A determinação da condutividade foi efectuada com um condutímetro Cole-Parmer (1481-50 Model) após calibração com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25 °C.

3.1.4.2.2. Determinação de Cloretos, Nitratos e Sulfatos por Cromatografia Iónica

A determinação das concentrações em cloretos, nitratos e sulfatos foi efectuada usando a cromatografia iónica (IC-Ion Chromatography), técnica aceite e aconselhada por organismos internacionais, designadamente pela ASTM (D4327-84) e pela EPA (600/4-84-017), como método padrão. A técnica usada no presente trabalho está descrita e foi adoptada por Patinha (1996).

3.1.4.2.3. Determinação de Bicarbonatos por Titulação com Ácido Sulfúrico

Na análise das águas foram também determinados os teores de carbonatos e de bicarbonatos. Para isso efectuou-se a titulação de um volume de 50 ml de água com um ácido forte (H_2SO_4 a 0,04M) a pH 8.2 e 4.3.

3.1.4.2.4. Determinação de Elementos Vestigiais e Terras Raras por Espectrometria de Massa de Emissão de Plasma

As amostras de águas foram analisadas para determinação de elementos vestigiais e terras raras num laboratório acreditado (ACME Analytical Laboratories Ltd., ISO 9001:2000), por espectrometria de massa com fonte de plasma por acoplamento induzido (ICP-MS). Através deste método é possível determinar as concentrações de elementos medindo a massa de iões gerada por plasma de gás argon aquecido a 10000 °K e fazendo passar o mesmo por um detector. Os limites de detecção (fornecidos pelo laboratório ACME) são descritos na Tabela A1.2 (ver Anexo I).

3.1.5. Ensaios Físicos

3.1.5.1. Expansibilidade

Esta propriedade permite determinar a variação de volume (em % ou mm) de uma amostra quando, em condições bem definidas de compactação, humidade e confinamento, absorve água por capilaridade através de uma placa porosa. Pela absorção de água origina-se um aumento de volume que pode, com certos tipos de solos, assumir importantes proporções e, pela secagem,

produz-se o fenómeno inverso, observando-se tanto maiores quanto maiores tiverem sido as expansões. A argila é a fracção do solo responsável pela sua expansibilidade.

A expansibilidade depende, principalmente, da proporção e natureza dos colóides minerais e orgânicos que entram na constituição da amostra e da proporção relativa de catiões adsorvidos. Nas argilas expansivas, os catiões de troca hidratam-se e a grande energia de hidratação envolvida é capaz de vencer as forças atractivas entre as camadas unitárias.

De uma forma geral, a expansibilidade das argilas aumenta com a relação molecular sílica-sesquióxidos. Dos catiões de troca, o Na^+ determina maior expansibilidade que o Ca^{2+} ou o H^+ . O efeito do K^+ é variável com o tipo de mineral, quanto mais hidratável for o catião de troca mais expansiva será a argila.

O método utilizado para a determinação da expansibilidade foi a especificação do LNEC E 200 de 1967 “Solos – Ensaio de Expansibilidade”, que é a norma usada mais correntemente em Portugal. Para a preparação do ensaio montou-se o aparelho e compactou-se a amostra em duas camadas aproximadamente iguais, calculando cada porção de tal modo que, após compactação, o total excedesse ligeiramente o bordo do molde (Fig. 3.1). Esta operação foi feita por meio de um pilão de compactação em que cada camada foi compactada com 50 compressões uniformemente distribuídas.



Fig. 3.1 – Determinação da Expansibilidade.

Colocou-se o aparelho dentro de um recipiente de plástico e montou-se o deflectómetro. Deitou-se água destilada dentro do recipiente até ao nível da face superior da base do aparelho e colocou-se o cronómetro a funcionar.

As leituras do deflectómetro foram feitas em intervalos de um minuto durante os primeiros cinco minutos, intervalos de cinco minutos durante os 15 minutos seguintes, intervalos de 15 minutos

durante uma hora e, de hora a hora até ao final do primeiro dia. No segundo dia, anotaram-se os valores de hora a hora no caso de se continuar a verificar expansão e nos restantes dias os valores foram anotados de duas em duas horas. Por vezes, dá-se uma ligeira retracção da amostra, o que não quer dizer que o ensaio terminou, há apenas um rearranjo das partículas. O ensaio termina apenas quando a leitura no deflectómetro é estável.

3.1.5.2. Limites de Consistência

A plasticidade é definida como sendo a maior ou menor capacidade de um material ser moldado sem ruptura, sob certas condições de humidade, e de reter a deformação quando cessar a força aplicada (Gomes, 2002).

O comportamento plástico de um material argiloso estabelece-se em função da relação água/argila. A plasticidade das argilas é determinada e influenciada por vários factores, entre os quais se poderão referir a mineralogia, dimensão e forma das partículas, estado de agregação das partículas, valor da carga eléctrica dos cristais dos minerais argilosos, natureza dos catiões de troca e grau de floculação/desfloculação das pastas (Gomes, 2002).

O método de classificação de Atterberg baseia-se na medição do teor em água para o qual uma massa de argila apresenta determinados valores de tensão crítica de consistência. Geralmente, elevados teores em água são associados a altas plasticidades uma vez que a plasticidade de uma argila é, normalmente, mais elevada quanto maior a superfície específica ou menor a dimensão das partículas (Gomes, 2002).

3.1.5.2.1. Limite de Liquidez

Entende-se por limite de liquidez (LL) o valor acima do qual a pasta perde a consistência suficiente ou mínima para ser moldável. A determinação do limite de liquidez é feita pelo aparelho denominado Casagrande (Fig. 3.2), que foi quem padronizou o ensaio (Gomes, 2002).

O aparelho consiste numa concha de latão sobre suporte de ebonite. Por meio de um excêntrico imprime-se à concha repetidas quedas de altura de um cm e intensidade constante. Atterberg baseou-se no facto de que quando o material é fluido toma a forma do recipiente que o contém. Assim, se colocarmos uma fracção de amostra no recipiente com um sulco aberto e imprimirmos um choque à concha, através de quedas, o sulco fecha-se.



Fig. 3.2 – Concha de Casagrande utilizada na determinação do Limite de Liquidez.

A amostra é colocada na concha e uma ranhura com espessura máxima de 10 mm é feita com um cinzel, ao longo do diâmetro que passa pela articulação da concha com o pedestal, separando o solo em duas partes iguais. No ensaio, a manivela é girada à velocidade de 2 rotações por segundo, fazendo a concha cair continuamente da altura padrão de 10 mm. Repetindo-se a experiência com humidades diferentes, traça-se a linha de escoamento do material (gráfico unidade x número de golpes para fechar o sulco na amostra). Por definição, o limite de liquidez é o teor de humidade para qual o sulco se fecha com 25 golpes.

3.1.5.2.2. Limite de Plasticidade

O limite de plasticidade (LP) é o valor mínimo do teor em água acima do qual a pasta passa a ser moldável. Foi determinado originalmente por Atterberg pelo cálculo do teor de humidade no qual o solo se começa a fracturar quando se tenta moldar com ele um cilindro. Posteriormente, o ensaio foi padronizado especificando-se que essa moldagem deve ser feita por movimentos regulares dos dedos das mãos sobre uma placa de vidro fosco, colocada em superfície horizontal. Ao rolar-se a amostra esta vai progressivamente perdendo a humidade até chegar ao ponto em que o cilindro com três mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento começa a partir. Determina-se então a humidade da amostra e obtém-se o limite de plasticidade.

3.1.5.2.3. Índice de Plasticidade

Denomina-se índice de plasticidade (IP) de Atterberg a diferença entre os teores em água correspondentes aos limites de liquidez e de plasticidade ($IP = LL - LP$). Este índice define o estado dito plástico, é máximo para as argilas e mínimo ou nulo para as areias. O IP fornece um critério

para ajuizar o carácter argiloso de uma pasta. Assim, quanto maior for o IP, tanto mais plástica será. Sabe-se ainda que as argilas são tanto mais compressíveis quanto maior for o IP.

Segundo Atterberg, os solos classificam-se em:

- $1 < IP < 7$ francamente plásticos;
- $7 < IP < 15$ medianamente plásticos;
- $IP > 15$ altamente plásticos.

Baseado nos índices de plasticidade de Atterberg e limite de liquidez, Casagrande estabeleceu um diagrama que permite diferenciar as diferentes propriedades plásticas das argilas (Fig. 3.3).

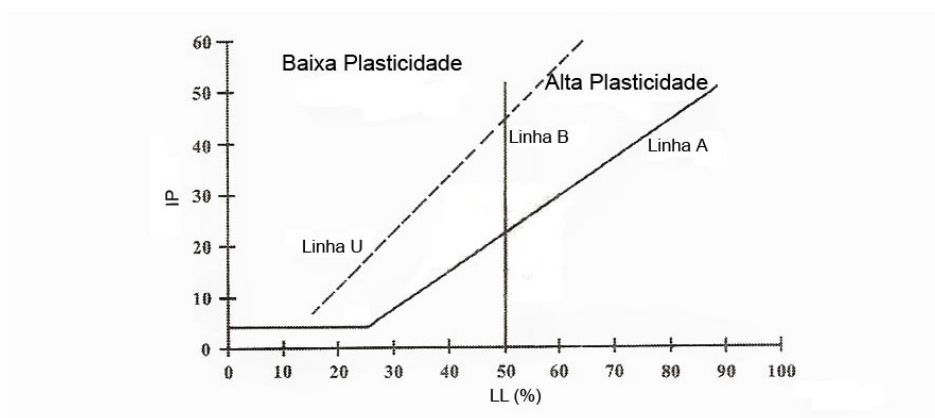


Fig. 3.3 – Diagrama de Casagrande.

A linha U corresponde ao limite acima do qual as matérias-primas não se revelam plásticas, pois o valor de LL coincide ou supera o valor de LP; a linha A separa as argilas sem colóides orgânicos das argilas com colóides orgânicos; a linha B corresponde à semi-recta com valor de LL=50% e separa as argilas de baixa plasticidade (LL<50%) das argilas de alta plasticidade (LL>50%).

3.1.5.3. Abrasão e Índice de Abrasividade

A abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade desta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA), respectivamente.

Neste ensaio emprega-se um recipiente de ensaio de forma cilíndrica com terminação cónica contendo uma suspensão, onde se insere um êmbolo que, por sua vez, sustenta um cilindro metálico contendo dois anéis de borracha na extremidade deste e que distam cerca de 3 mm de uma rede de bronze de malha quadrada. A rotação do êmbolo, traduzida pelo número de revoluções previamente seleccionado, induz as partículas da suspensão a ter um movimento

caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, consequentemente, as borrachas. Este desgaste, denominado abrasão, é directamente proporcional à diferença de peso da rede metálica entre o início e o fim do ensaio. A rede, no final do ensaio, deve apresentar o entrelaçado da malha intacto.

O teste da abrasividade foi realizado recorrendo a um abrasímetro Einheler AT-1000 (Fig. 3.4) a 1800 rpm, em conformidade com as recomendações citadas por Neubold et al. (1982), seleccionando 174000 revoluções. Se houver rompimento da rede antes da finalização do ensaio, será necessário reduzir as revoluções para valores mais baixos, sendo posteriormente efectuada a correcção proporcional da abrasão ou do índice de abrasividade para as 174000 revoluções.



Fig. 3.4 - Abrasímetro Einheler AT-1000, utilizado para determinação da abrasão.

O procedimento experimental adoptado baseia-se no descrito por Terroso (2005), e o qual se passa a descrever resumidamente: estabilizaram-se 50 g de amostra em 500 ml de água destilada, com adição de gotas de desfloculante (silicato de sódio a 50 % da Solvay ou hexametáfosfato de sódio a 1 %) e agitou-se durante cinco minutos com agitador mecânico e cinco minutos no ultrasons. Pesou-se a malha metálica previamente lavada com água destilada e seca na estufa a 60 °C. Programou-se o aparelho para 174000 revoluções (Programa 5) e submeteu-se a suspensão ao mesmo, findo o qual se retirou a malha do aparelho e, após conveniente lavagem, se colocou a secar e se pesou.

A abrasividade (A) é determinada pela diferença de peso inicial e final. O índice de abrasividade (IA) é determinado a partir da fórmula:

$$IA = \frac{(Pf - Pi)}{(305 \times 10^{-6})}$$

onde,

IA – Índice de abrasividade;

Pi – Peso inicial da rede (g);

Pf – Peso final da rede (g).

3.1.5.4. Tempos de Arrefecimento

O tempo de arrefecimento foi calculado com vista a avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras. Utilizou-se para o efeito o aparelho Dual Thermometer LT Lutron TM – 906 A. Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, como a seguir se descreve: pesou-se cerca de 20 g de amostra para um recipiente e colocou-se a secar numa estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h. Retirou-se a amostra da estufa e colocaram-se os eléctrodos da temperatura a uma profundidade de cerca 1 cm, na amostra. Registou-se o decaimento da temperatura em intervalos de 30 segundos desde os $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ até se atingir a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1.6. Identificação e Quantificação Relativa de Diatomáceas

3.1.6.1. Colheita das Amostras Biológicas

As amostras biológicas foram colhidas nas imediações das fontes e das fumarolas contendo as lamas, onde foi possível detectar formações de coloração acastanhada/dourada. As amostras foram colhidas por raspagem ou por sucção com seringa para recipientes escuros e uma alíquota foi imediatamente preservada com formol (10 % da concentração final) para posterior análise.

3.1.6.2. Tratamento Laboratorial das Amostras Biológicas

As amostras fixadas foram previamente sujeitas a lavagem com água destilada e centrifugação até remoção completa do formol. As amostras foram oxidadas, à temperatura ambiente, usando HNO_3 (65 %) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) durante 24 h. Posteriormente, foram efectuadas sucessivas centrifugações a 1500 rpm para a remoção do ácido e efectuada a montagem do material em Naphrax®.

3.1.6.3. Estudo das Preparações Diatomológicas

A identificação e semi-quantificação das diatomáceas foram realizadas mediante a observação das preparações definitivas ao microscópio óptico (Leitz Biomed 20 EB) com a objectiva de imersão (100x) a uma ampliação total de 1000x. A contagem incluiu um total de 400 valvas contadas aleatoriamente para cada amostra. A taxonomia baseou-se em Floras usadas para

estudos de diatomáceas de água doce dado a escassez de informação para a comunidade diatomológica para ambientes extremos (Germain, 1981; Krammer & Lange-Bertalot, 1986, 1988, 1991a,b; Simonsen, 1987a,b,c; Round et al., 1990; Krammer, 2000; Prygiel & Coste, 2000).

3.1.7. Análise Bacteriológica

3.1.7.1. Colheita e Preparação das Amostras Biológicas

A separação dos microrganismos dos materiais pelíticos é difícil devido à adesão dos microrganismos às partículas do solo. Esta é causada, principalmente, pela existência de exopolissacarídeos e à retenção em agregados (Riis et al., 1998).

Há dois métodos comuns a todos os métodos de extracção: a dispersão do solo e a separação dos microrganismos das partículas do solo por centrifugação, de acordo com o diâmetro, densidade ou ambos (Lindahl & Bakken, 1995). A dispersão é importante na libertação dos microrganismos assim como na dissociação dos microrganismos da superfície das partículas. Esta pode ser conseguida por técnicas físicas (homogeneização da suspensão num misturador ou disrupção dos agregados com ultra-sons) e por técnicas químicas (agentes químicos, como agentes quelantes e detergentes, em associação com métodos mecânicos) (Lindahl & Bakken, 1995).

A técnica mais comum consiste na homogeneização da amostra de solo numa solução de 0.2 % de pirofosfato de sódio e uma centrifugação a baixa velocidade ($\leq 600 \times g$) para remover as partículas do solo. No entanto, devido à forte ligação entre as células e as partículas do solo, a quebra desta ligação pode acarretar vários danos celulares, pelo que uma extracção bem sucedida depende do objectivo do trabalho, a sobrevivência celular ou a eficiência de extracção (Lindahl & Bakken, 1995).

A análise bacteriológica adoptada neste estudo baseou-se na metodologia adaptada de Riis et al. (1998) e Viseras et al. (1999), que se descreve de seguida. Para a extracção dos microrganismos das lamas foram colhidas cinco gramas do material, quando alvo de maturação foram colhidas da parte mais superficial dos tanques, e sujeitas a agitação mecânica durante 30 minutos com 50 ml de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2 %) como agente dispersante. Este procedimento foi efectuado sob ambiente controlado (asepsia) findo o qual se deixou repousar o material durante cinco minutos. O sobrenadante foi decantado e conservado a 4 °C até preparação das diluições decimais adequadas para posterior cultivo.

3.1.7.2. Quantificação de Efectivos Bacterianos por Sementeira

A quantificação da densidade bacteriana faz-se, geralmente, por contagem em caixas de Petri, utilizando os meios de cultura adequados aos microrganismos em estudo. O teor de microrganismos determinado por contagem de colónias é expresso em *unidades formadoras de colónias* (UFC's). Se as células microbianas estiverem completamente dispersas, cada colónia corresponde a uma bactéria inicial em estado viável e cultivável. Se os microrganismos estiverem agregados ou aderentes a pequenas partículas não haverá correspondência entre o número de colónias obtido e o número inicial de organismos. Para a quantificação de microrganismos cultiváveis e coliformes totais foram preparadas diluições decimais com NaCl 0.9 %, assepticamente e utilizando material esterilizado, conforme a Fig. 3.5.

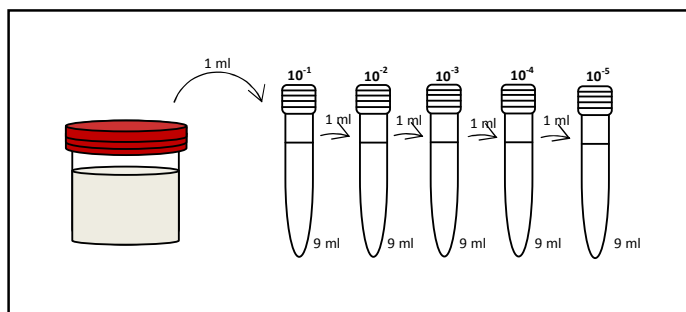


Fig. 3.5 – Metodologia de preparação de diluições decimais.

3.1.7.2.1. Quantificação de Microrganismos Cultiváveis

Os microrganismos saprófitas do ambiente crescem bem a 22 °C, reflectindo as condições ambientais e sazonais, enquanto os que crescem a 37 °C sobrevivem dificilmente na água e, provavelmente, implicam outras fontes de contaminação, nomeadamente de origem animal.

A quantificação de microrganismos cultiváveis permite avaliar a integridade das fontes de água e a eficiência do tratamento de água especialmente na detecção de mudanças em casos de monitorização a longo termo, o que poderá significar um incidente de poluição.

A quantificação de microrganismos cultiváveis foi realizada por sementeira por incorporação. O meio Yeast Extract Agar (YEA) foi preparado de acordo com a indicação do fabricante para um litro de meio (5 g de Yeast Extract; 10 g de glucose; 20 g de Agar-Agar) e convenientemente esterilizado. O meio foi conservado em estufa a 50 °C até o momento de usar. Usando uma micropipeta, convenientemente calibrada, foi colocado um ml de cada diluição decimal em caixas de Petri previamente identificadas. Foram efectuadas duas réplicas de cada diluição e vertido

cerca de 20 ml de YEA em cada caixa, agitando de modo a misturar a alíquota com o meio. Deixou-se solidificar e as placas foram incubadas, em posição invertida a 22 °C por 48 h a 72 h e a 37 °C por 24 h a 48 h.

Foi efectuada contagem das UFC's e estimada a abundância de bactérias cultiváveis (UFC's ml⁻¹).

3.1.7.2.2. Detecção e Quantificação de Coliformes Totais

Coliformes totais são microrganismos Gram-negativas, maioria anaeróbios facultativos, bacilos. São encontrados no tracto intestinal de humanos e animais pelo que a sua presença indica contaminação. São organismos capazes de fermentar a lactose em 24-48 horas a 35 °C. Neste grupo são incluídas espécies de: *Escherichia*, *Enterobacter*, *Citrobacter* e *Klebsiella*. A quantificação de coliformes totais foi estimada por sementeira à superfície recorrendo à técnica de filtração em membrana. Foi utilizado o meio Chromocult® preparado segundo instruções do fabricante e fundido em micro-ondas. Deixou-se arrefecer o meio a 45 °C, verteu-se cerca de 15 ml em cada caixa de Petri e deixou-se solidificar. As caixas foram conservadas a 4 °C até ao momento de usar. Foi filtrado assepticamente um ml de cada diluição decimal de cada amostra em membranas de celulose (0.45 µm) e colocadas nas caixas de Petri, previamente identificadas, contendo o meio. As placas foram incubadas a 37 °C durante 24 h, findo o qual foram contadas as colónias de coloração azul escura a violeta indicativo de *Escherichia coli*, salmão a vermelho indicativo da presença de coliformes totais e transparentes indicativo de outras Gram-negativas. Calculou-se posteriormente a abundância de coliformes totais (UFC.ml⁻¹).

3.2. Metodologia de Tratamento de Dados

3.2.1. Análise Estatística Multivariada

A aplicação estatística multivariada foi aplicada no tratamento de dados físicos, químicos, mineralógicos e/ou biológicos ambientais efectuado no âmbito desta dissertação. Esta é uma técnica estatística bastante útil que permite inferir a existência de afinidades e diferenças entre as amostras, assim como analisar a comunidade biológica face a variáveis ambientais. No presente projecto de investigação aplicaram-se as técnicas de análise directa de gradiente e análise indirecta de gradiente para interpretação dos dados.

3.2.2. Análise Directa de Gradiente e Análise Indirecta de Gradiente

As análises indirecta e directa de gradiente estão relacionadas com métodos de regressão e calibração. A análise indirecta de gradiente é uma técnica de análise exploratória da comunidade sem que haja informação *a priori* das variáveis ambientais (Ter Braak & Prentice, 1988). Na análise indirecta de gradiente, os eixos de ordenação são interpretados em função das variáveis ambientais. São exemplos de análise indirecta de gradiente a Análise de Correspondências (AC) e a Análise de Componentes Principais (ACP) (Ter Braak & Prentice, 1988).

A ACP origina eixos que estão tão próximos quanto possível de uma relação linear com as espécies. A AC está matematicamente relacionada com a ACP mas na AC, os eixos podem ser encontrados por convergência de sequências de regressão de peso médio e calibração das variáveis (Ter Braak & Prentice, 1988).

A análise directa de gradiente assenta na mesma base teórica que a análise indirecta. No entanto, esta contempla, logo à partida, as variáveis ambientais, pelo que se torna um método mais eficaz do que a análise indirecta de gradiente. A Análise Canónica de Correspondências (ACC) é um exemplo de análise directa de gradiente (Ter Braak & Prentice, 1988). O principal resultado de uma ACC é um diagrama de ordenação, ou seja, um gráfico com um sistema de coordenadas formado por eixos de ordenação revelando os principais padrões de variação na composição da comunidade em relação a factores ambientais. No diagrama de ordenação poderão estar posicionados os locais de amostragem/amostras, as espécies, as variáveis ambientais e representação, por meio de setas, da quantificação de uma determinada variável ambiental (Ter Braak & Verdonschot, 1995).

A interpretação combinada dos resultados da análise directa de gradiente e da análise indirecta de gradiente pode aumentar o poder analítico de uma ordenação. Se os resultados das duas análises forem semelhantes, então as variáveis ambientais determinadas justificam a maior parte da variação das espécies. Se não houver similaridade de resultados entre as duas análises pode concluir-se que as variáveis ambientais medidas são pouco importantes na dispersão das espécies (Ter Braak, 1986).

3.2.2.1. Análise de Componentes Principais (ACP)

A ACP é um método de ordenação utilizado, com frequência, em diversas áreas da Geologia (Cruz & França, 2006; Raspa et al., 2008; Visconti et al., 2009).

A ACP consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras num sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Este método é aplicável a tabelas constituídas por

números reais e permite encontrar os factores que melhor explicam as parecenças e oposições entre indivíduos e variáveis. Esses factores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da tabela de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob a forma gráfica, as projecções dos constituintes da matriz de dados. A ACP possibilita a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas dois ou três das primeiras componentes principais mais que 90 % desta informação. O gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece um diagrama que permite a visualização dos pontos no espaço n -dimensional.

A ACP consiste em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (Davis, 1986).

3.2.2.1.1. Operacionalização do Programa ANDAD

Neste projecto de investigação foi utilizado o programa ANDAD versão 7.2 para efectuar a ACP. Após introdução dos dados, o programa possibilita a selecção de variáveis e dos restantes parâmetros - número de linhas (activas e suplementares), número de colunas (activas e suplementares) e número de factores. O número de factores pedidos deverá ser igual ou menor que a menor dimensão da matriz de dados.

Após execução do programa obtêm-se ficheiros que contêm, respectivamente, os valores próprios (importância do eixo para a dispersão dos dados) e as coordenadas das linhas e das colunas nos eixos pedidos. Estes ficheiros podem ser processados por um programa de gráficos (tal como *EXCEL* ou *STATISTICA 8.0*) de modo a representar as amostras e as variáveis nos principais planos factoriais.

A interpretação da ACP baseia-se na análise do relatório contendo os valores próprios e a variância percentual explicada por cada eixo, assim como o diagrama de ordenação obtido por execução do programa.

3.2.2.2. Análise de Correspondências (AC)

Na análise de correspondências (AC), os eixos de ordenação são combinações lineares de variáveis ambientais. A ACP e a AC são métodos utilizados para descrever matrizes com grande volume de dados discretos e sem uma estrutura claramente definida *a priori* permitindo, assim,

uma redução dimensional de um grande número de dados. A interpretação gráfica da ACP é baseada num modelo bilinear. A ACP assume que existe uma relação linear entre as espécies ou gradientes, o que torna este método inapropriado para situações de ecologia, uma vez que as espécies geralmente revelam uma curva unimodal ao longo dos gradientes ambientais. A AC assume o pressuposto da resposta unimodal e fornece uma representação de valores transformados (Ter Braak, 1985).

3.2.2.3. Análise Canónica de Correspondências (ACC)

A ocorrência e abundância de taxa (geralmente espécies) manifesta-se preferencialmente em habitats caracterizados por determinadas condições ambientais, sendo os locais com maior abundância aqueles cujas variáveis ambientais estão próximos dos valores óptimos de uma determinada espécie (Ter Braak & Prentice, 1988). Considera-se, portanto, que excluindo pequenas escalas espaciais e temporais, o ambiente exerce um importante papel modulador na estrutura e composição das comunidades (Ter Braak, 1994).

A ACC é uma técnica de análise multivariada que possibilita relacionar a composição de uma determinada comunidade com os factores ambientais. Esta técnica identifica uma base ambiental para a ordenação da comunidade através do estabelecimento de padrões de variação na composição da comunidade que pode ser explicada pelas variáveis ambientais (Ter Braak, 1986).

A ACC poderá ser utilizada com objectivo exploratório ou confirmatório, distinguindo-se estas duas situações consoante se trate da exploração do modo como a comunidade se relaciona com as variáveis ambientais ou se trate de testar a significância com que determinadas variáveis ambientais influenciam a composição da comunidade, respectivamente (Ter Braak & Smilauer, 2002).

A ACC e a AC aplicadas no presente trabalho foram efectuadas mediante utilização do programa *CANOCO*, ou *CANOnical Community Ordination*, versão 4.5 (Ter Braak & Smilauer, 2002).

3.2.2.3.1. ACC e AC Executadas com o Programa CANOCO

O programa *CANOCO* versão 4.5 possibilita a opção de “selecção progressiva de variáveis”. Neste processo todas as variáveis são analisadas, uma de cada vez, e ordenadas de acordo com a quantidade de variação dos dados das espécies que é explicada por cada uma. Após selecção da melhor variável, o método reordena as restantes variáveis e é possível determinar o parâmetro ambiental que melhor complementa a variação já explicada dos dados biológicos.

O significado estatístico do efeito de cada variável a ser adicionada é testada por um teste de permutação de Monte Carlo, que utiliza como hipótese nula a não relação entre as espécies e as variáveis ambientais e como hipótese alternativa o facto das espécies se relacionarem com os factores do ambiente. É fornecido um valor de F que é comparado com o valor de F obtido pelos verdadeiros resíduos após escolha do número de permutações a utilizar. Com 19 permutações quando se obtém um valor de F maior do que aquele obtido com os dados verdadeiros, a variável é considerada não significativa a $P \leq 0.05$ e a variável não é incluída na análise.

3.2.2.3.2. Interpretação dos Diagramas de Ordenação

O resultado de uma ACC pode ser visualizado num diagrama de ordenação no qual os locais de amostragem/amostras e as espécies são representados por pontos e as variáveis ambientais são representados por vectores. Quanto maior for o vector maior a correlação com os eixos de ordenação. Os vectores são centrados na origem (0,0) e a sua direcção aponta no sentido do incremento da respectiva variável.

A associação das espécies e locais de amostragem representam padrões dominantes na composição da comunidade que podem ser explicados pelas condições ambientais. A associação das espécies com as setas das condições ambientais reflecte a distribuição das espécies face a cada condição ambiental representada (Ter Braak, 1986, 1987).

Nos diagramas de ordenação resultantes de AC e ACC, os pontos correspondentes às espécies que tenham fraca relação com os eixos de ordenação tendem a ser projectados no centro de ordenação. A distinção entre uma espécie que tem fraca relação ou, por outro lado, tem relação com o local baseia-se na interpretação dos valores obtidos face aos eixos de ordenação (que são obtidos directamente do programa *CANOCO*) (Ter Braak, 1987).

[O tratamento dos dados mediante aplicação de programas informáticos exigiu o uso da notação (.) em vez de (,) para os números decimais. Por esta razão, esta foi a notação adoptada ao longo da presente dissertação.]

4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DE AMOSTRAS ARGILOSAS COMERCIAIS

4.1. Introdução

Um produto cosmético é definido como qualquer substância que entre em contacto com o corpo humano quer externa quer internamente, como o caso de utilização na cavidade bucal. O cosmético é utilizado com intenção de limpar ou perfumar, melhorar a aparência, corrigir odores, proteger ou conservar e, em condições normais, não deverá colocar em risco a saúde do utilizador (Directiva 76/768/EEC).

Minerais silicatados, entre os quais os minerais argilosos têm sido utilizados, frequentemente, na formulação de produtos cosméticos (Elmore, 2003). Minerais argilosos tais como esmectite e caulinite são utilizados principalmente devido à sua acção como antiperspirantes mas também pelo facto de conferirem opacidade e/ou de aumentarem a viscosidade do material (Carretero, 2002; López-Galindo et al., 2007; Carretero & Pozo, 2010). Para aplicação dérmica, estes minerais actuam como princípios activos conjugando a capacidade de retenção de toxinas e outras secreções com a acção refrescante devido às suas capacidades de adsorção e absorção e de aderência à pele (Carretero, 2002; Elmore, 2003).

As amostras comerciais argilosas em estudo foram adquiridas em casas comerciais ou via internet e foram identificadas por ordem de aquisição (Fig. 4.1). O modo de utilização, o tipo de amostra e a finalidade a que se destina o produto são apresentadas na Tabela 4.1, de acordo com a informação presente na embalagem. Informações referentes aos nomes, quantidades e distribuidores dos produtos constam na Tabela A2, Anexo II.



Fig. 4.1 – Amostras comerciais estudadas.

Segundo as informações da tabela 4.1, constata-se que as amostras são destinadas, maioritariamente, a aplicação facial e aplicação tópica generalizada; uma das amostras analisadas (C7) pode ainda ser ingerida. Três das amostras destinam-se à formulação de pelóides (C17, C18, C19), sendo que uma delas (C17) é uma amostra italiana em comercialização que é utilizada em grande parte dos Spas em Itália após preparação no próprio estabelecimento. Sete das amostras apresentam-se sob a forma de pasta e as restantes em pó, num total de 17 amostras processadas. O produto C2 é o único de origem vulcânica sendo destinada a aplicação facial. A acção purificante, absorvente e de protecção dérmica é realçada no que respeita as indicações funcionais do produto.

Tabela 4.1 – Compilação das informações presentes nas embalagens referentes às amostras comerciais em estudo.

AMOSTRAS	FORMULAÇÃO	APLICAÇÃO	FINALIDADE	ESPECIFICAÇÕES FUNCIONAIS
C1	Pasta	Dérmica	Máscara facial/cataplasma	Auxílio na eliminação de inflamações, protecção dérmica.
C2	Pasta	Dérmica	Rosto e pescoço	Lifting natural, descongestionante, purificante, revigorante, anti-inflamatório.
C6	Pó	n.a.	n.a.	n.a.
C7	Pó	Dérmica/ingestão	Todo o corpo	n.a.
C8	Pó	Dérmica	Máscara facial/cataplasma	Auxílio na eliminação de inflamações, protecção dérmica, cicatrizante, absorvente.
C10	Pó	Dérmica	Máscara facial e corporal	Purificante.
C11	Pasta	Dérmica	Máscara facial e corporal	Purificante, absorvente e regenerador.
C12	Pó	Dérmica	n.a.	n.a.
C13	Pó	Dérmica	n.a.	n.a.
C14	Pasta	Dérmica	Máscara facial e corporal	Purificante, absorvente e regenerador.
C17	Pó	Dérmica	Pelóide	n.a.
C18	Pó	Dérmica	Pelóide	n.a.
C19	Pasta	Dérmica	Pelóide	n.a.
C20	Pó	Dérmica	Todo o corpo	n.a.
C22	Pó	Dérmica	Máscara facial e corporal	n.a.
C26	Pasta	Dérmica	Todo o corpo	Anticelulítica.
C27	Pasta	Dérmica	Máscara facial	Dermoequilibrante, seboequilibrante.

n.a. - não apresentado.

A Figura 4.2 resume a metodologia aplicada ao estudo das características das amostras argilosas comerciais. Os procedimentos experimentais aplicados podem ser consultados no *Capítulo 3* da presente tese.

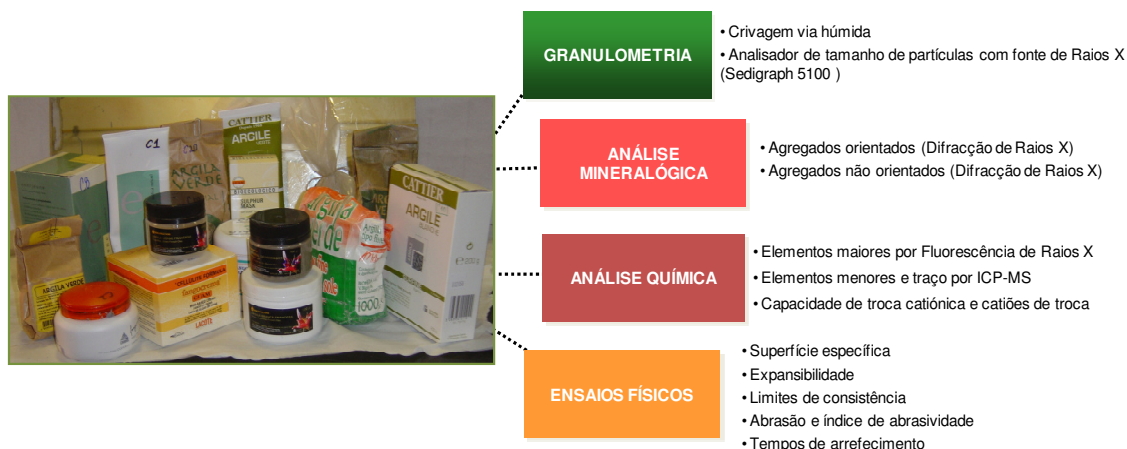


Fig. 4.2 – Metodologia aplicada ao estudo das características físicas, químicas e mineralógicas das amostras argilosas comerciais (os procedimentos experimentais podem ser consultados no *Cap. 3*).

4.2. Resultados

4.2.1. Análise Granulométrica

As amostras comerciais apresentam conteúdos elevados em partículas finas (entre 39% e 97%) sendo que a maioria revela uma composição com mais de 50 % de partículas <2 μm (Fig. 4.3).

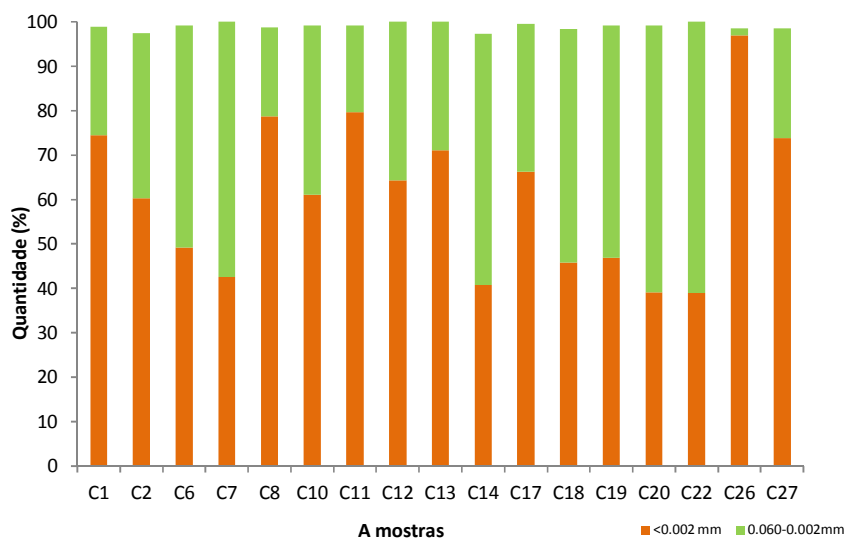


Fig. 4.3 – Percentagem da fracção inferior a 1 mm das amostras comerciais argilosas.

4.2.2. Análise Mineralógica

A quantificação relativa dos minerais foi efectuada por análise dos difractogramas resultantes da análise de difracção de raios X dos agregados orientados (fracção <2 µm) e agregados não orientados (fracção total). A composição mineralógica das amostras comerciais estudadas é apresentada na Tabela 4.2. Os difractogramas dos agregados não orientados das amostras comerciais podem ser consultados no Anexo III (Figs. A3.1-17). Encontram-se identificados apenas os picos diagnósticos utilizados na semi-quantificação dos minerais.

As amostras revelam um teor em minerais argilosos que varia entre os 16 % (amostra C26) e 96 % (amostra C12), sendo que nove amostras apresentam valores superiores a 50 %. Ilite, caulinite e, mais restritamente, clorite e esmectite são os minerais argilosos presentes nas amostras. O quartzo é o mineral detectado em todas as amostras em quantidades variáveis (entre 2% e 36%) e a calcite está presente na grande maioria das amostras em quantidades apreciáveis (até um máximo de 45% na amostra C22). Outros minerais como feldspatos, óxidos de ferro, dolomite e opala constituem uma fase acessória tendo sido detectada pontualmente em algumas amostras. A halite está presente apenas na amostra C26. A amostra C2 apresenta alunite na sua composição reflectindo a sua génese vulcânica.

Tabela 4.2 – Composição mineralógica (%) das amostras argilosas comerciais.

REF	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (%)														
	Qz	FK	Plag	Calc	MM	Pir	Hem	Hal	Dol	Op	Alun	Ilite	Caul	Clorite	Esm
C1	15	2	-	22	-	-	-	-	-	-	-	46	10	6	-
C2	12	<1	-	-	-	-	-	-	-	6	8	-	51	-	22
C6	7	4	-	28	-	-	-	-	-	-	-	32	-	29	<1
C7	7	-	-	25	-	-	-	-	10	-	-	34	24	-	<1
C8	12	4	-	13	-	-	-	-	-	-	-	55	16	<1	-
C10	6	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18	75	-	-
C11	4	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	42	49	-	2
C12	2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	96	-	-
C13	10	-	-	16	-	-	-	-	1	-	-	56	17	-	<1
C14	11	6	2	21	-	-	-	-	25	-	-	10	25	-	-
C17	14	-	4	28	9	3	2	-	2	-	-	7	11	-	20
C18	29	3	7	13	9	-	1	-	-	-	-	8	5	-	25
C19	36	1	5	13	8	-	2	-	-	6	-	11	8	-	11
C20	9	-	-	37	5	4	2	-	14	-	-	14	17	-	<1
C22	9	-	-	45	8	5	2	-	11	-	-	12	13	-	-
C26	5	3	13	39	-	9	-	11	5	-	-	6	10	-	-
C27	7	-	-	42	5	-	-	-	-	-	-	-	46	-	-

Qzo – Quartzo; FK – Feldspato K; Plag- Plagioclase; Calc – Calcite; MM – Magnetite-Maghemite; Pir – Pirite; Hem – Hematite; Hal – Halite; Dol – Dolomite; Op – Opala; Alun – Alunite; Caul – Caulinite; Esm- Esmectite; - não detectado.

De acordo com os resultados (Tabela 4.2), podem ser delineados três grupos de amostras que se distinguem pela sua composição mineralógica. Um grupo constituído pelas amostras C1, C6, C7, C8, C13, C14, C17, C18, C19, C20, C22, C26 e C27 (Grupo 1) com composição siliclástica e carbonatada e presença de ilite, caulinite e clorite como principais minerais argilosos. C2 apresenta características siliclásticas e presença de caulinite e esmectite (Grupo 2). O último grupo é composto pelas amostras C10, C11 e C12 (Grupo 3) que, apesar de possuírem um ligeiro conteúdo em quartzo e/ou calcite, apresentam teor em minerais argilosos superior a 90 % da sua composição total com predomínio da ilite e/ou caulinite. Nas amostras apresentadas como “Argila Verde” verificou-se a presença de feldspatos e a ilite como principal mineral argiloso.

4.2.3. Análise Química

4.2.3.1. pH

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de pH determinados de acordo com a metodologia descrita no *Capítulo 3* desta dissertação.

Tabela 4.3 – Valor de pH das amostras comerciais em estudo e respectivo estudo estatístico.

Amostras	pH
C1	7.2
C2	3.9
C6	8.8
C7	7.4
C8	7.3
C10	5.1
C11	8.0
C12	8.4
C13	7.6
C14	6.6
C17	9.2
C18	8.1
C19	7.8
C20	7.9
C22	7.8
C26	7.0
C27	7.1
<i>Média</i>	7.4
<i>Mínimo</i>	3.9
<i>Máximo</i>	9.2
<i>Desvio padrão</i>	1.28

As amostras comerciais estudadas apresentam um valor de pH que varia entre os 3.9 aos 9.2. A maioria das amostras empregues para fins estéticos/cosméticos apresentam um pH superior a 6. Salienta-se a amostra C2 com carácter ácido (pH 3.9) conferido, provavelmente, pela sua proveniência vulcânica.

4.2.3.2. Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras

A composição química das amostras no que concerne aos elementos maiores SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 e perda ao rubro (PR) foi determinada por fluorescência de raios X (Tabela 4.4). Os resultados revelam uma composição com elevado conteúdo em Si, Al, Ca e Fe, sendo reflexo da composição mineralógica anteriormente efectuada com predominância de fases minerais argilosas e presença de outros minerais como quartzo, calcite, feldspatos e óxidos de ferro.

Tabela 4.4 – Composição percentual em elementos maiores e perda ao rubro das amostras comerciais estudadas.

Amostras comerciais	Elementos maiores e Perda ao Rubro (%)											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	PR
C1	51.48	14.07	5.46	0.06	2.25	9.26	0.41	3.92	0.76	0.12	0.93	11.3
C2	34.06	12.80	6.21	0.03	0.44	0.30	1.09	0.61	0.61	0.12	7.48	36.3
C6	43.75	12.69	5.00	0.12	4.00	14.06	1.02	2.74	0.53	0.10	0.23	15.8
C7	24.43	9.12	2.54	0.02	3.27	29.01	0.23	1.45	0.31	0.04	1.66	27.9
C8	50.52	14.08	5.49	0.06	2.26	9.23	0.28	3.91	0.76	0.12	1.47	11.8
C10	49.16	35.25	0.91	0.01	0.38	0.03	0.25	2.42	0.12	0.06	0.02	11.4
C11	51.21	23.63	3.77	0.05	2.56	2.47	1.93	3.30	0.41	0.23	0.17	10.3
C12	45.91	36.59	0.10	n.d.	0.37	0.76	0.37	0.21	0.81	0.02	0.06	13.9
C13	50.06	14.60	5.76	0.06	2.37	9.42	0.46	4.11	0.77	0.13	0.54	11.7
C14	36.06	8.34	4.54	0.07	5.48	17.54	1.04	1.95	0.65	0.34	n.d.	24.0
C17	51.44	17.31	6.66	0.20	2.28	7.54	0.76	2.38	0.75	0.14	1.26	10.6
C18	62.61	15.76	5.45	0.07	1.03	3.88	0.15	3.23	0.76	0.13	0.25	6.9
C19	62.63	15.77	5.41	0.07	1.03	3.84	0.23	3.20	0.76	0.13	0.25	6.9
C20	27.25	9.98	2.89	0.02	2.22	29.20	n.d.	1.62	0.35	0.05	1.16	26.7
C22	27.06	9.86	2.97	0.02	2.33	28.90	n.d.	1.59	0.35	0.05	1.18	27.2
C26	8.32	2.94	0.83	n.d.	0.82	9.82	11.37	3.15	0.12	0.36	0.25	62.3
C27	40.22	30.72	1.28	0.01	0.39	7.00	n.d.	0.70	1.25	0.15	0.34	18.5

PR – Perda ao Rubro; n.d. – não detectado.

Os elementos vestigiais e terras raras foram analisados por ICP-MS (Fig. 4.4). Os dados completos podem ser consultados nas Tabelas A4 do Anexo IV.

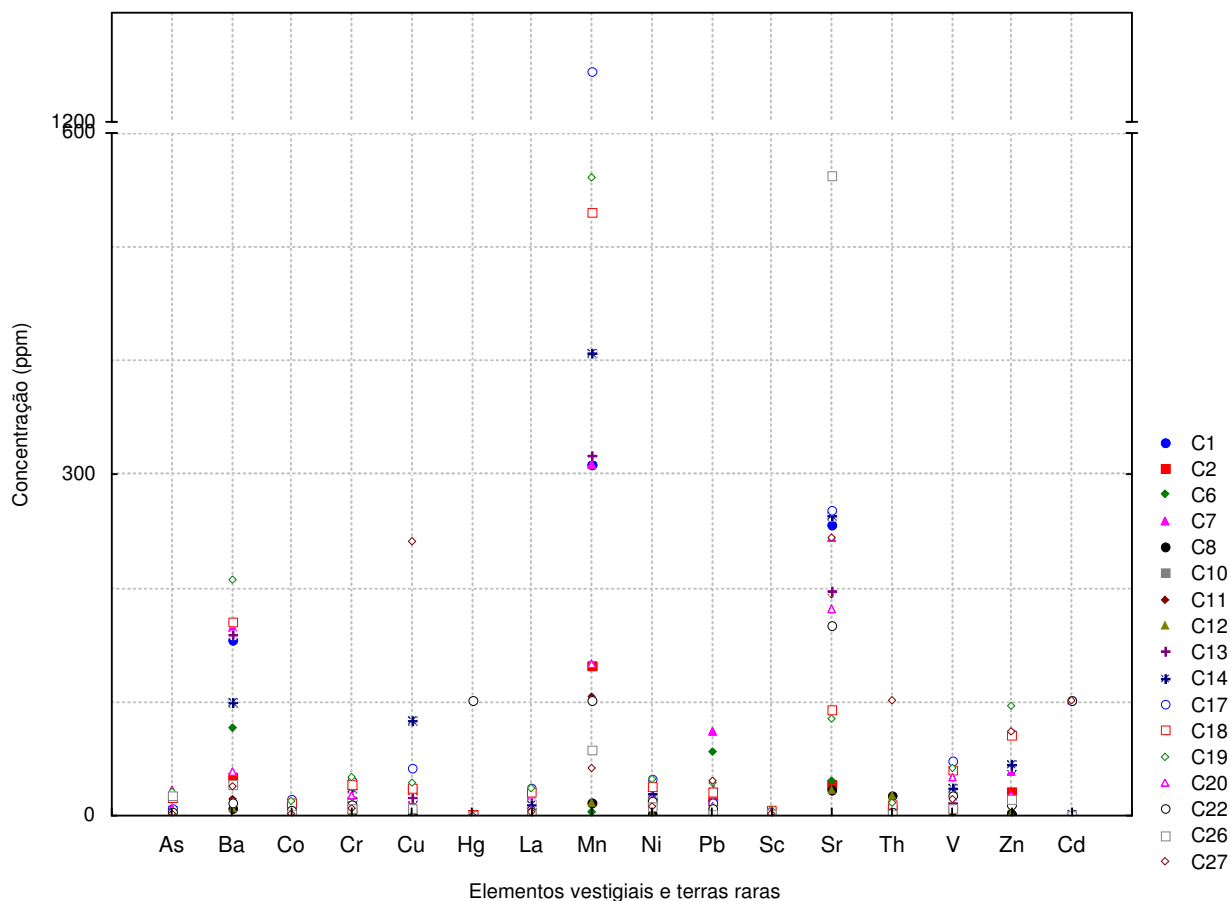


Fig. 4.4 - Concentração de elementos vestigiais e terras raras (ppm) nas amostras comerciais estudadas.

Da observação da Figura 4.4 verifica-se que as amostras comerciais estudadas apresentam valores mais elevados de Ba, Cu, Mn, Sr, Zn, Cd, Th, Pb e Hg. Outros elementos químicos são apresentados na figura para posterior análise da possível toxicidade dos mesmos.

Os dados relativos aos elementos maiores e PR foram sujeitos a análise estatística multivariada recorrendo à ACP. A matriz de dados incluiu 17 indivíduos (amostras comerciais) e 7 variáveis activas: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O e SO_3 . MnO , MgO , TiO_2 , P_2O_5 e PR foram consideradas como variáveis suplementares. Na Tabela 4.5 são apresentadas as relações entre as variáveis, a variância explicada e o valor cumulativo da variância para a análise ACP. A retenção de quatro eixos baseou-se no critério de valor próprio superior a $|0.5|$ (Davis, 1986). Os primeiros quatro eixos explicam 97.1 % da inércia total. O eixo 1 explica 34.47 % da variância e opõe o SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 ao CaO , Na_2O e PR (variáveis com coordenadas superiores a $|0.5|$); o eixo 2 explica 26.34 % da variância e coloca em oposição o Al_2O_3 (já explicado no eixo 1) ao Fe_2O_3 , K_2O , MnO e MgO ; o eixo 3 explica 20.91 % da variância e opõe o Na_2O , K_2O (já explicado pelos restantes eixos)

e P_2O_5 ao SO_3 ; e o eixo 4 explica 15.36 % da variância e coloca em oposição variáveis já anteriormente explicadas pelos restantes eixos.

Tabela 4.5 – Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP. Resultados dos valores próprios, percentagem de variância explicada e percentagem de variância acumulada para as amostras comerciais estudadas.

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
SiO_2	0.98	-0.11	0.05	-0.10
Al_2O_3	0.59	0.79	-0.01	0.04
Fe_2O_3	0.45	-0.82	-0.29	0.05
CaO	-0.68	-0.22	-0.15	-0.68
Na_2O	-0.57	-0.06	0.57	0.58
K_2O	0.32	-0.65	0.64	-0.01
SO_3	-0.14	-0.25	-0.79	0.51
MnO	0.41	-0.53	-0.01	-0.09
MgO	-0.19	-0.47	0.03	-0.52
TiO_2	0.54	0.03	-0.22	-0.05
P_2O_5	-0.25	-0.25	0.49	0.40
PR (Perda ao Rubro)	-0.90	0.00	0.03	0.42
Valor Próprio	2.41	1.84	1.46	1.08
Variância Explicada (%)	34.47	26.34	20.91	15.36
Variância Acumulada (%)	34.47	60.81	81.72	97.09

A projecção do primeiro plano factorial da ACP revelou o agrupamento de amostras comerciais de acordo com a sua afinidade química. O diagrama de ordenação (Fig. 4.5) permite estabelecer dois grandes grupos de amostras: as amostras C1, C6, C8, C10, C11, C12, C13, C17, C18, C19 e C27 correlacionadas positivamente com a associação SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 e o grupo composto pelas amostras C2, C7, C14, C20, C22 e C26 com correlação positiva com a associação CaO- Na_2O .

Da análise do diagrama podem estabelecer-se algumas associações entre a composição geoquímica e a assinatura mineralógica das amostras: C10, C12 e C27 relacionam-se com o conteúdo em Al_2O_3 , o que se reflecte no conteúdo em caulinite; as amostras C1, C8, C13, C17, C18 e C19 associam-se de acordo com a composição em K_2O e Fe_2O_3 , elementos presentes em ilite e minerais de ferro que constituem a composição mineralógica das amostras; C7, C20 e C22 reflectem a composição mineralógica carbonatada (calcite e dolomite) e são agrupadas de acordo com o teor em CaO; C26 distingue-se pelo conteúdo em Na_2O , que se traduz no conteúdo em halite; C14 é individualizado pelo conteúdo em MgO (associado à presença de dolomite); e C2 reflecte o conteúdo em alunite com a associação a SO_3 .

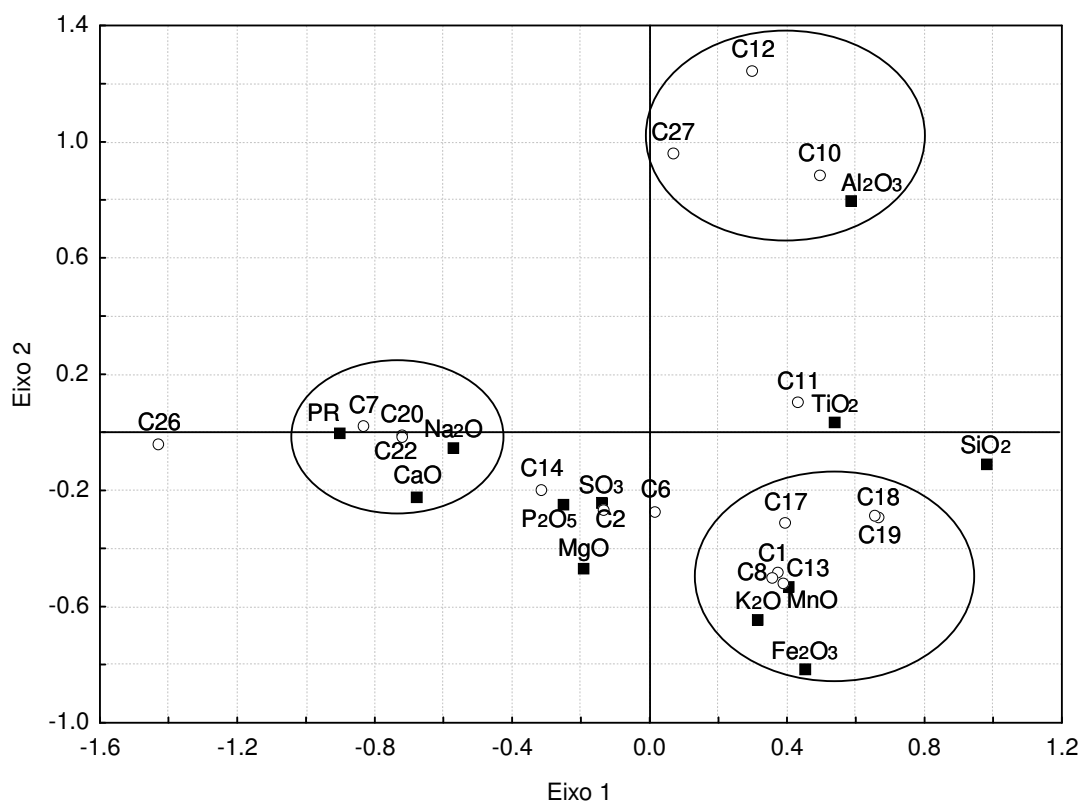


Fig. 4.5 - Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras comerciais (indivíduos) e da composição química (F1/F2).

Com vista ao estabelecimento de critérios de qualidade para posterior comparação com formulações argilosas para aplicação em peloterapia, efectuou-se o tratamento estatístico univariado, onde se calcularam, para os elementos em estudo presentes acima do valor de detecção, a média, a mediana, o mínimo, o máximo e o desvio padrão (Tabela 4.6). O tratamento estatístico univariado foi realizado mediante utilização do programa *STATISTICA 8.0* que permitiu o resumo do conjunto de dados químicos (elementos maiores, vestigiais e terras raras).

Para efeitos de tratamento estatístico, e atendendo à impossibilidade de aplicação do método para valores apresentados como inferiores ao limite de detecção, foi considerado a metade do limite de detecção quando a presença era inferior a este valor nas escassas situações em que tal foi necessário.

Tabela 4.6 - Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos das 17 amostras comerciais relativos à análise química determinada por fluorescência de raios X (elementos maiores) e ICP-MS (elementos vestigiais).

Elementos	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D.P.	
Elementos Maiores (%)	SiO ₂	17	42.13	45.91	8.32	62.63	14.38
	Al ₂ O ₃	17	16.68	14.08	2.94	36.59	9.50
	Fe ₂ O ₃	17	3.89	4.54	0.83	6.66	2.02
	MnO	17	0.05	0.05	<l.d.	0.20	0.05
	MgO	17	1.97	2.25	0.37	5.48	1.42
	CaO	17	10.73	9.23	0.03	29.24	9.94
	Na ₂ O	17	1.15	0.37	<l.d.	11.37	2.68
	K ₂ O	17	2.38	2.42	0.21	4.11	1.21
	TiO ₂	17	0.59	0.65	0.12	1.25	0.29
	P ₂ O ₅	17	0.13	0.12	0.02	0.36	0.10
	SO ₃	17	1.01	0.34	<l.d.	7.48	1.75
Elementos vestigiais (ppm)	As	17	7.4	4.5	<l.d.	21.8	7.22
	Ba	17	86.2	78.0	6	208	71.52
	Co	17	6.2	5.5	0.1	15.0	4.68
	Cr	17	14.7	15.0	<l.d.	33	10.15
	Cu	17	34.9	14.5	1.1	240.8	58.92
	Ga	17	3.4	3.0	<l.d.	9	2.61
	Hg	17	0.14	0.04	<l.d.	0.93	0.24
	La	17	9.8	9.0	<l.d.	24	7.66
	Mo	17	0.6	0.2	<l.d.	1.5	0.53
	Ni	17	15.2	13.0	0.3	32.0	10.06
	Pb	17	18.3	11.1	1.8	74.7	20.28
	Sc	17	2.5	2.6	0.5	5.5	1.45
	Sr	17	183.7	195.0	22	563	135.61
	Th	17	6.3	4.4	<l.d.	18.3	5.51
	V	17	18.4	12.0	<l.d.	49	14.46
	Zn	17	35.7	39.0	2	96	29.19
	Cd	17	0.2	0.1	<l.d.	0.8	0.23

D.P. – Desvio padrão; <l.d. – valor inferior ao limite de detecção.

Da análise estatística efectuada à composição química das amostras comerciais estudadas verifica-se que as maiores variações entre as amostras se encontram nos teores em SiO₂, CaO e Al₂O₃ (D.P.>9.5) e no conteúdo em Sr, Ba, Cu e Zn (D.P.>29). São, também, estes elementos maiores e elementos traço que se encontram em maior quantidade nas amostras, revelando assim um valor médio, mediano e valor máximo superior ao teor dos restantes elementos.

4.2.3.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Catiões de Troca (CT) e Tamanho Médio das Partículas

No que respeita aos parâmetros CTC e CT (Tabela 4.7), verifica-se que os resultados das CTC variam entre os 4.8 meq/100g (C12) e os 24.4 meq/100g (C26) e que, com excepção da amostra C2, o elemento Ca é o CT com maior expressão na maioria das amostras comerciais estudadas. As amostras revelam um tamanho médio de partículas que variam entre 0.14 μm (C8) e 3.93 μm (C14).

Tabela 4.7 – Resultados da capacidade de troca catiônica, catiões de troca e tamanho médio das partículas e estatística descritiva dos dados analíticos das amostras comerciais em estudo.

Amostras	CTC (meq/100g)	Catiões de Troca (mg.l ⁻¹)				Tamanho médio das partículas (μm)
		Na	K	Ca	Mg	
C1	10.4	0	692	11720	596	0.22
C2	15.2	5500	218	1526	258	1.15
C6	9.6	65	361	12076	1972	2.08
C7	8.4	0	218	13828	808	3.15
C8	11.2	0	628	15008	532	0.14
C10	7.2	186	101	306	187	1.41
C11	20.4	1524	1000	18960	1292	0.20
C12	4.8	872	82	4936	668	1.10
C13	15.2	114	1048	23120	440	0.34
C14	7.2	4428	1840	24600	3776	3.93
C17	14.0	4244	449	16410	600	0.83
C18	12.8	273	132	13966	414	2.65
C19	16.8	693	147	12060	327	2.58
C20	10.0	52	191	18002	767	3.48
C22	9.6	57	201	17804	837	3.46
C26	24.4	98132	18083	13014	2291	0.31
C27	6.4	1208	1817	13451	267	0.45
N	17	17	17	17	17	17
Média	12.0	6902.8	1600.5	13575.7	943.1	1.60
Mediana	10.4	273.0	361.0	13828.0	600.0	1.15
Mínimo	4.8	0	82	306	187	0.14
Máximo	24.4	98132	18083	24600	3776	3.93
D.P.	5.2	23575.52	4284.18	6584.25	934.64	1.34

D.P. – Desvio padrão.

4.2.4. Restantes Ensaios Físicos

Atendendo aos resultados de alguns ensaios físicos constantes na Tabela 4.8, é possível estabelecer-se intervalos de valores para os diferentes ensaios efectuados nas amostras comerciais. Assim, no que respeita a superfície específica, obtiveram-se valores entre os 9.4 m²/g (C2) e 73.0 m²/g (C11); para a expansibilidade os resultados variaram entre os 0.8 % (C27) e 36.7 % (C11); averiguaram-se tempos de arrefecimento entre os oito minutos (C13) e os 18.5 minutos (C2) e o índice de abrasividade variou entre os 97.4 g/m² (C12) e os 907.5 g/m² (C8).

Tabela 4.8 – Algumas propriedades físicas e estatística descritiva dos dados analíticos das amostras comerciais estudadas.

Amostra	ENSAIOS				
	Superfície Específica (m ² /g)	Expansibilidade (%)	Índice de Plasticidade	Tempo de Arrefecimento (min)	Índice de Abrasividade (g/m ²)
C1	64.0	21.9	47.3	15.0	769.2
C2	9.4	30.7	53.6	18.5	362.6
C6	25.4	9.7	26.0	9.0	714.8
C7	25.1	11.2	25.5	13.5	434.1
C8	62.2	18.7	43.5	15.5	907.5
C10	12.0	13.0	32.1	14.0	163.0
C11	73.0	36.7	61.1	17.0	178.0
C12	15.2	6.5	22.8	9.0	97.4
C13	68.4	15.1	29.5	8.0	685.2
C14	10.1	8.7	21.2	10.0	471.5
C17	n.d.	30.9	85.6	14.0	310.2
C18	n.d.	19.1	20.4	16.0	369.5
C19	n.d.	12.6	17.0	14.0	355.7
C20	n.d.	14.4	25.5	11.0	308.2
C22	n.d.	15.8	20.8	16.0	313.1
C26	n.d.	23.7	54.8	16.0	126.2
C27	n.d.	0.8	17.5	17.0	107.7
N	10	17	17	17	17
Média	36.5	17.0	35.5	13.7	392.6
Mediana	25.3	15.1	26.0	14.0	355.7
Mínimo	9.4	0.8	17.0	8.0	97.4
Máximo	73.0	36.7	85.6	18.5	907.5
D.P.	26.88	9.42	19.17	3.20	245.64

n.d. – não determinado; D.P. – Desvio padrão.

Os valores de limite de liquidez variaram entre os 41 % (C19) e os 96 % (C2), as amostras C11, C26 e C17 excederam o limite superior com 112 %, 116 % e 126 %, respectivamente. De acordo com o diagrama de Casagrande, as amostras comerciais estudadas apresentam uma alta plasticidade (LL > 50 %), com excepção das amostras C19, C22, C14, C17 e C18 que revelaram valores de LL de 41 %, 43 %, 45 %, 46 % e 46 %, respectivamente. No que respeita aos LP, os valores variaram

entre os 21 % (C7) e os 61 % (C26). Atendendo à classificação de solos estabelecida por Jenkins (Gomes, 2002), estes são considerados plásticos quando $LP > 15$ %. Assim, todas as amostras são classificadas como muito plásticas, sendo as amostras C26, C11, C2, C13 e C17 as mais plásticas (61 %, 51 %, 43 %, 42 % e 41 %, respectivamente). Os valores do índice de plasticidade variaram entre os 17.0 (C19) e 85.6 (C17) sendo por isso consideradas amostras altamente plásticas de acordo com a classificação de solos segundo Atterberg.

4.3. Discussão de Resultados e Conclusões

As amostras comerciais recolhidas são destinadas preferencialmente à aplicação dérmica facial e, nos produtos que fornecem tal informação, baseiam a sua eficácia no poder regenerador, absorvente, cicatrizante e protector. Estes efeitos haviam já sido referidos, com apoio da bibliografia da especialidade, no *Capítulo 1* da presente dissertação.

Os produtos analisados apresentam uma composição poliminerálica, contendo fases como o quartzo, calcite e minerais argilosos entre outras menos representativas, encontrando-se tal facto em concordância com outros estudos da especialidade (Carretero & Pozo, 2009, 2010). Minerais como a calcite, minerais argilosos, halite e alguns óxidos de ferro, de acordo com o fim pretendido, podem constituir o princípio activo ou o excipiente nas formulações cosméticas e farmacêuticas. A acção depende das propriedades físicas e físico-químicas do mineral. Segundo a revisão efectuada por Carretero & Pozo (2010) a caulinite, a esmectite e as micas são utilizadas em produtos cosméticos devido à sua elevada capacidade de absorção e adsorção e porque conferem opacidade. Enquanto princípio activo de um produto farmacêutico, o referido estudo menciona ainda a acção da calcite como antiácido e antidiarreico uma vez que reage com ácido (HCl) libertando iões não tóxicos, a caulinite e a esmectite potenciam a protecção gastro-intestinal e dérmica e são antidiarreicos devido à elevada capacidade de absorção e superfície específica, a magnesite tem acção antiácida e laxativa e a halite é um homeostático porque é muito solúvel em água, liberta catiões Na^+ e aniões não tóxicos.

O elevado conteúdo em fracção fina ($< 2 \mu m$) averiguada no presente estudo reflecte o predomínio de minerais argilosos, entre os quais se destacam, pelo seu elevado teor, a caulinite, a ilite, a esmectite e, num número restrito de amostras, a clorite.

A análise dos resultados no que concerne à composição mineralógica permitiu estabelecer diferentes grupos de amostras de acordo com as fases minerais. De realçar a presença de esmectite e de caulinite e/ou ilite, revelando a dominância de uma ou de outra fase mineral argilosa nas amostras cosméticas comerciais.

A composição química das amostras reflecte a sua assinatura mineralógica. Assim, as amostras com composição mineralógica de natureza siliclástica e carbonatada revelam um conteúdo em SiO_2 superior a 24.4 % e maior conteúdo em CaO (superior a 3.8 %), enquanto as amostras de composição mineralógica essencialmente siliclástica manifestam uma concentração em SiO_2 superior a 46 % e um conteúdo em CaO inferior ou igual a 2.5 %.

Elementos químicos tais como As, Cd, Hg, Pb, Te, Tl, Sb e Se deveriam estar ausentes em produtos cosméticos, de acordo com a directiva europeia (76/768/EEC e revisões posteriores). Consequentemente, estes elementos não poderão ser incluídos intencionalmente nos produtos (Health Canada, 2009). No entanto, estes elementos estão presentes naturalmente em recursos naturais como solo, rochas e água e poderão fazer parte da composição inicial das matérias-primas usadas na preparação dos produtos cosméticos constituindo impurezas. No que a este assunto diz respeito, poder-se-á analisar o conteúdo em elementos químicos considerados tóxicos das amostras estudadas com base nos limites para os teores em metais presentes em cosméticos de acordo com a Health, Canada (2009) (As – 3 ppm; Cd – 3 ppm; Hg – 3 ppm; Pb – 10 ppm; Sb – 5 ppm).

As amostras analisadas apresentam valores concordantes com os estabelecidos pela Health, Canada (2009) para os elementos Cd, Hg e Sb. No que respeita ao elemento As, a grande maioria das amostras excede os 3 ppm estabelecidos pelo documento orientador sendo que as amostras C7, C18, C19 e C26 apresentam um valor de As superior a 16 ppm. O valor máximo de 10 ppm estabelecido para o teor em Pb é ultrapassado pelas amostras C1, C2, C6, C13, C17, C18, C19 e C27 tendo sido obtido um valor máximo de 74.7 ppm para a amostra C7. Para os elementos supracitados cuja presença não está de acordo com o documento orientador deveriam ser efectuados estudos de biodisponibilidade, uma vez que estes elementos poderão estar incluídos na estrutura cristalina dos minerais acarretando, desta forma, menor risco para a saúde humana. No entanto, poderão estar, também, adsorvidos na superfície do mineral ou como uma fase acessória podendo ser-lhe atribuída uma maior perigosidade.

O conteúdo em matéria orgânica, que poderá ser depreendida pelo valor de perda ao rubro das amostras, o tamanho médio das partículas, assim como o conteúdo em filossilicatos influenciam a capacidade das amostras em trocarem ou permutarem catiões com o meio envolvente. Estes factos poderão justificar o valor relativamente baixo de CTC obtido para as amostras quando comparado com outros valores de referência [caulinite: 3-15 meq/100g; ilite e clorite: 10-40 meq/100g; montmorilonite: 60-150 meq/100g (Gomes, 2002)].

A plasticidade de uma amostra argilosa pode ser influenciada por vários factores físicos e químicos. Mineralogia, dimensão e forma das partículas, estado de agregação das partículas em particular das dos minerais argilosos, carga eléctrica dos cristais dos minerais argilosos, natureza dos catiões de troca e grau de floculação/desfloculação determinam o comportamento plástico da amostra (Gomes, 2002). Grande parte das amostras estudadas apresentam valores de plasticidade superiores aos valores representativos esperados para a caulinite [26 a 37 (Gomes, 2002)] mas inferiores, como seria de esperar atendendo à composição mineralógica, aos valores representativos da esmectite [101-251 (Gomes, 2002)]. Apesar deste facto, e segundo a classificação de Atterberg, o diagrama de Casagrande e a classificação de Jenkins, as amostras são consideradas muito plásticas, propriedade que favorece o manuseamento e aplicação das amostras.

No que concerne aos ensaios físicos, foi possível obter intervalos de valores de referência para os diferentes ensaios. Os valores obtidos podem justificar a indicação destes produtos para diferentes fins, por exemplo, os produtos de índice de abrasividade mais elevado deverão ser mais eficazes para esfoliação por serem mais abrasivos.

Se existem alguns valores de referência no que concerne à composição química da amostra, tal como algumas directrizes europeias e outros documentos relevantes que possam servir de normativo para a composição do pelóide neste aspecto, e que no decurso desta dissertação serão utilizados, o mesmo não se pode aplicar aos restantes ensaios efectuados no presente estudo para os quais não se encontram resultados na bibliografia da especialidade ou valores normativos. Os ensaios realizados no presente estudo permitiram caracterizar amostras comerciais argilosas do ponto de vista químico, mineralógico e físico e obter alguns valores de referência para comparação com as lamas vulcânicas e posterior pelóide após maturação. Realça-se a possibilidade das amostras comerciais serem fruto de uma preparação intencional para o fim que se pretende e não um produto natural. A Tabela 4.9 apresenta o resumo dos limites estabelecidos no presente estudo no que concerne algumas propriedades químicas e físicas das amostras comerciais.

Atenção especial será dada aos valores exibidos pelas amostras C17, C18 e C19 (formulação de pelóide) e C2 (amostra vulcânica) uma vez que serão as amostras mais aproximadas ao tipo e fim a que se destina a investigação com os materiais geológicos provenientes dos Açores.

Tabela 4.9 – Resumo do valor médio e dos limites mínimo e máximo obtidos em alguns ensaios físicos e químicos para as amostras comerciais em estudo.

Propriedades		Valor Mínimo	Média	Valor Máximo
pH		3.9	7.4	9.2
CTC (meq/100g)		4.8	12.0	24.4
CT	Na (mg.l ⁻¹)	0.0	6902.8	98132.0
	K (mg.l ⁻¹)	82.0	1600.5	18083.0
	Ca (mg.l ⁻¹)	306.0	13575.7	24600.0
	Mg (mg.l ⁻¹)	187.0	943.1	3776.0
Superfície Específica (m ² /g)		9.4	36.5	73.0
Expansibilidade (%)		0.8	17.0	36.7
Índice de Plasticidade		17.0	35.5	85.6
Tempo de Arrefecimento (min)		8.0	13.7	18.5
Índice de Abrasividade (g/m ²)		97.4	392.6	907.5

5. ESTUDO DA COMUNIDADE DIATOMOLÓGICA EM MATERIAIS GEOLÓGICOS DA ILHA DE SÃO MIGUEL

5.1. Introdução

As diatomáceas são um importante e numeroso grupo de algas, pertencem à classe Bacillariophyceae e ocupam a posição de produtores primários na cadeia alimentar. São organismos eucarióticos e microscópicos, com tamanho que pode variar desde poucos micrómetros até um máximo de 500 micrómetros. As diatomáceas são seres fotossintéticos embora algumas possam exibir heterotrofia em condições de escuridade, desde que esteja disponível carbono orgânico no meio (Round et al., 1990). Distinguem-se dois grandes grupos de diatomáceas: as cêntricas, com simetria radiada e as penadas, com simetria bilateral. Embora unicelulares podem-se apresentar em colónias com formas muito variáveis (Prygiel & Coste, 2000).

As diatomáceas habitam um largo espectro de ambientes (águas doces, salobras, salgadas, solos, cavernas...). Característico destes organismos é a presença de uma parede celular de natureza siliciosa, designada frústula, que enclausura o organismo (Fig. 5.1).

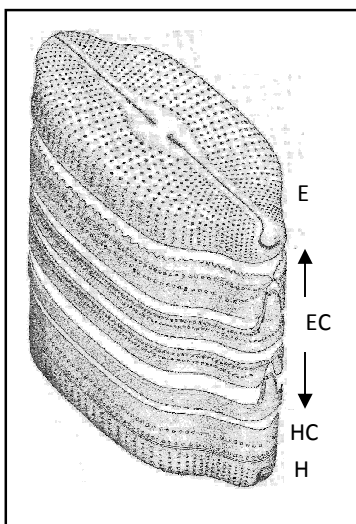


Fig. 5.1 – Esquema da frústula de uma diatomácea penada com representação de epivalva (E), epicíngulo (EC), hypocíngulo (HC) e hipovalva (H) (Round et al., 1990).

A frústula pode exibir uma grande variedade de formas mas todas as diatomáceas apresentam uma organização semelhante desta estrutura em duas valvas assimétricas (epivalva e hipovalva)

que são mantidas juntas pela existência de bandas intercalares (zona conectiva) (Round et al., 1990; Prygiel & Coste, 2000).

A ornamentação das duas valvas com a presença de estrias, pontuações e outras protuberâncias, associada com a simetria e com presença ou ausência e o número de rafe(s) (fenda longitudinal localizada na valva com importante papel na locomoção) são aspectos importantes na identificação das diatomáceas (Round et al., 1990; Prygiel & Coste, 2000).

As diatomáceas apresentam multiplicação vegetativa e reprodução sexuada. A multiplicação vegetativa ocorre por bipartição, em que cada uma das células filhas conserva uma valva da célula-mãe e segrega uma hipovalva originando uma redução de tamanho numa das células-filhas. A reprodução sexuada mais frequentemente observada ocorre mediante produção de auxósporos (Prygiel & Coste, 2000).

A maioria, se não a totalidade destes microrganismos, segrega polissacarídeos para o meio. Estes difundem-se no meio e/ou poderão permanecer em torno da célula ou sob a forma de outras estruturas (pedúnculos mais ou menos desenvolvidos) que permitem a aderência ao substrato (Round et al., 1990).

A comunidade diatomológica (composição e quantificação) é considerada uma importante ferramenta na monitorização das condições ambientais, presentes ou passadas, sendo actualmente bastante utilizada na avaliação da qualidade de águas doces (Almeida, 1998; Luís et al., 2009).

5.1.1. Diatomáceas e Ambientes Extremos

Os estudos desenvolvidos em ambientes extremos com elevada acidez e altas temperaturas têm visado essencialmente a sua caracterização do ponto de vista geoquímico e hidrogeológico. Mais comuns são os trabalhos sobre diatomáceas colonizadoras de ambientes com elevada acidez. Nestes ambientes, a microflora é dominada por diatomáceas dos géneros *Nitzschia*, *Pinnularia* e *Eunotia* (Kwandrans, 1993; Sabater & Buchaca, 2003; Hobbs et al., 2009). DeNicola (2000) salienta a abundância das espécies *Eunotia exigua*, *Achnanthes minutissima*, *Nitzschia capitellata* e *Pinnularia acoricola* em ambientes com baixo pH.

Estudos de caracterização de comunidades diatomológicas em locais com condições extremas de pH e temperatura são escassos. Além destes factores, aliam-se em ambientes vulcânicos a exposição a gases tóxicos. Owen et al. (2008) reporta os géneros *Nitzschia*, *Pinnularia* e *Eunotia* como sendo os dominantes nestes ambientes. Mannino (2007) verificou predominância de diatomáceas penadas (relevância para os géneros *Navicula* e *Nitzschia*) em detrimento das formas

cêntricas em águas termais sulfurosas. Segundo este estudo, *Amphora pediculus*, *Cocconeis placentula*, *Gomphonema minutum*, *Navicula cryptonella*, *Navicula tripunctata*, *Nitzschia amphibia* e *Rhoicosphenia abbreviata* foram consideradas as espécies mais representativas.

Hobbs (2009) procedeu à caracterização da comunidade biológica de águas termais com pH inferior a 3 e temperatura superior a 50 °C do Parque Nacional de Yellowstone (Beowulf). O autor constatou a dominância das diatomáceas entre a diversidade de espécies e indicou os taxa *Pinnularia acoricola* e *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* como sendo característicos das fontes termais.

Na monitorização da actividade vulcânica são de considerar as variações das características geoquímicas de águas minerais e termais, uma vez que estas são activamente influenciadas por essa mesma actividade (Valentino & Stanzione, 2004; Cruz & França, 2006). As diatomáceas são consideradas bioindicadores, uma vez que respondem às condições ambientais em termos de abundância e/ou presença/ausência de certos taxa, sendo por isso, geralmente, utilizados para avaliação das características ecológicas onde se encontram (Round et al., 1990; Mannino, 2007). Assim, uma relação entre alteração da comunidade diatomológica e alterações das características geoquímicas de águas minerais e termais onde se encontram pode ser estabelecida.

Nas Furnas, ilha de São Miguel, Açores, existem numerosas nascentes minerais e termais estudadas, predominantemente, do ponto de vista geoquímico (Terroso, 2005; Cruz & França, 2006). Os estudos diatomológicos sobre algumas destas nascentes reportam-se a meados do século XX (Bourrelly & Manguin, 1946; Molder, 1947; Johansson, 1976).

No que respeita a ensaios de maturação poucos têm sido os estudos com enfoque na comunidade diatomológica, os que se conhecem referem os géneros *Pinnularia* e *Aulacoseira* como os taxa dominantes (Tolomio et al., 1999, 2002). As diatomáceas assumem especial importância neste processo, uma vez que, conjuntamente com cianobactérias, libertam produtos resultantes do seu metabolismo com acção terapêutica para o meio.

No âmbito do presente projecto, o estudo de caracterização da comunidade diatomológica em materiais geológicos de São Miguel teve como objectivos: *i)* detectar a presença de comunidades diatomológicas em locais próximos dos materiais a serem sujeitos a maturação e com características geoquímicas aproximadas; *ii)* caracterizar, do ponto de vista taxonómico e ecológico, os taxa presentes nestes locais e a dinâmica associada à sazonalidade.

Identificação e quantificação relativa da comunidade diatomológica: O método adoptado está de acordo com a metodologia descrita no *Capítulo 3* da presente dissertação.



Fig. 5.3 – Alguns locais de amostragem: a) Água Dr. Miguel Henriques; b) Água do Caldeirão; c) colheita de material na fonte da Água das Quenturas.

Tratamento dos dados: Foram efectuados estudos de Análise Canónica de Correspondências (ACC) com os dados da campanha de Outono de 2007, das quais se detém dados de campo, com o objectivo de estudar a resposta da comunidade diatomológica às variáveis ambientais.

A ACC foi efectuada com recurso ao programa CANOCO v4.5 (Ter Braak & Smilauer, 2002). A matriz dos dados incluiu 30 espécies de diatomáceas (com abundância relativa superior a 1 %) e 16 variáveis ambientais (temperatura, pH, condutividade, Al, Ca, Cl, Fe, HCO_3 , K, Mg, Mn, Na, SO_4 , B, P e As). Foi aplicada a transformação de raiz quadrada e a selecção progressiva de variáveis. A significância do teste foi realizada com aplicação do teste de permutação de Monte Carlo com 499

permutações. Só as variáveis com resultado estatístico significativo ($P \leq 0.05$) foram incluídas na análise posterior (Ter Braak & Smilauer, 2002).

Os dados das espécies e amostras foram sujeitos a Análise de Correspondências (AC) com intuito de avaliar a influência das condições ambientais e possíveis padrões sazonais na dispersão das espécies (Ter Braak & Smilauer, 2002).

O índice Shannon-Weaver (H') foi aplicado para o estudo da diversidade, tal como já tem vindo a ser efectuado em vários estudos (Almeida, 1998; Owen et al., 2008; Luís et al., 2009). Este índice é definido por Shannon (1948) (*in* Washington, 1984) como:

$$H' = - \sum_{i=1}^s \frac{ni}{N} \log_2 \frac{ni}{N}$$

onde s é o número de espécies, ni o número de espécimes de i espécies e N o número total de espécimes.

5.2.2. Caracterização Hidrogeoquímica das Águas

A composição química das águas estudadas é apresentada na Tabela 5.1. Os dados revelam uma grande amplitude de valores nos parâmetros físico-químicos (temperaturas entre 16°C e 80°C, pH entre 2.3 e 6.4 e condutividade entre 280 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 2400 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Com efeito, o estudo realizado inclui o estudo de águas termais com temperaturas superiores a 40°C, com mineralização média a elevada correspondendo a condutividades que variam entre 442 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 1349 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e valores de pH de 5.6 a 6.4. As águas frias estudadas apresentam valores de temperatura que variam entre 16°C e 20°C, valores de pH entre 4.6 e 4.9 e valores de condutividade inferiores a 400 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A única água associada a campos fumarólicos apresenta os valores de temperatura e condutividade mais elevadas de entre as águas estudadas (80°C e 2400 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente) e o valor de pH mais baixo (2.3).

Os dados geoquímicos revelam a ocorrência de águas com diferentes fácies hidrogeoquímicas, que variam desde uma composição Na-HCO₃ e Na-HCO₃-Cl a Na-SO₄, o que se está de acordo com os resultados de estudos contemporâneos realizados nos mesmos locais (Cruz & França, 2006).

Os valores de elementos traço foram comparados com os valores limite de referência constantes na U.S. EPA (Al – 87 $\mu\text{g.l}^{-1}$; As – 150 $\mu\text{g.l}^{-1}$; Fe – 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$; Mn – 1090 $\mu\text{g.l}^{-1}$), limites acima do qual poderá haver risco para os organismos aquáticos. Como se verifica por consulta da Tabela 5.1, algumas das águas estudadas excedem as concentrações indicadas para os elementos Al, Fe e Mn.

Tabela 5.1 – Características geoquímicas das águas termais e minerais das Furnas, São Miguel (Açores).

#	DL	Amostra	pH	Cond	T	HCO ₃	Cl	SO ₄	Ca	Mg	K	Na	Al	As	B	Fe	Mn	P	Ref
1	M	Azeda do Rebentão	4.6	336	16	110	16	28	10	4	25	38	796	1	10	6020	704	193	(1)
3	T	Caldeirão	5.6	442	75	262	34	1	10	4	22	93	171	58	1289	1106	1021	316	(1)
5	M	Miguel Henriques	4.9	400	20	183	21	42	2	4	32	64	699	3	10	6472	1022	136	(1)
6	M	Dr. Dinis	4.6	280	17	85	17	1	10	4	25	39	943	3	10	7161	708	260	(1)
12	Tf	Água perto da fonte Á. Santa	2.3	2400	80	0	11	786	66	10	45	86	6707	3	106	17170	2518	52	(1)
13	T	Grutinha I/Ernesto	5.8	1349	41	824	78	1	36	14	42	316	82	64	503	4358	717	286	(1)
15	T	Quenturas	6.0	1261	58	732	65	1	35	14	49	281	4	22	902	1741	447	285	(1)
20	T	Torno	6.4	1340	40	875	96	12	37	10	37	295	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	(2)

Descrição do local (DL): M – água mineral; T – água termal; Tf – água associada a campos fumarólicos. As medições de pH, condutividade e temperatura são resultados do presente trabalho (amostragem de Outono, 2007); Ref - Referências: (1) Terroso, 2005; (2) Cruz et al., 1999; T - Temperatura (°C); Cond - Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$); n.a. – não apresentado; Ca, Mg, K, Na, Cl, SO₄, HCO₃ em mg.l^{-1} e Al, As, B, Fe, Mn, P em $\mu\text{g.l}^{-1}$.

5.2.3. Dados Diatomotológicos

O universo da comunidade diatomológica presente na envolvente de águas minerais e termais das Furnas compreende 66 taxa, representada na sua maioria por diatomáceas penadas (Tabela A5, Anexo V). Dos 17 géneros identificados nas amostras, *Nitzschia* e *Pinnularia* representam cerca de metade do total das espécies. Com abundância relativa superior a 16 % podem referir-se os seguintes taxa: *Achnanthes exigua*, *Fragilaria pinnata*, *Gomphonema parvulum*, *Navicula atomus*, *Nitzschia clausii*, *N. inconspicua*, *N. palea*, *N. cf. thermalis* var. *minor*, *Pinnularia jocolata*, *P. subcapitata* e *P. trivialiformis*. Com excepção dos taxa *N. palea* e *G. parvulum*, considerados neutrófilos, os restantes são classificados como espécies acidofílicas de acordo com o critério de classificação de Van Dam et al. (1994), o que suporta a ocorrência destes organismos nas nascentes das Furnas (caracterizadas por possuírem baixos valores de pH).

O índice de Shannon-Weaver (H') (Shannon, 1984 in Washington, 1984) aplicado ao presente estudo está apresentado na Fig. 5.4. Os valores de H' das amostras biológicas variam entre 0.02 e 4, o que se encontra de acordo com estudos publicados sobre nascentes termais para as quais se reportaram valores de H' entre 0.04 e 2.9 (Mannino et al., 2007; Owen et al., 2008). O valor de diversidade registado para a Água Dr. Dinis (#6) e Água das Quenturas (#15) na campanha de Primavera foi relativamente elevado, com valores entre 3.0 e 4.0; verificou-se um ligeiro

decréscimo dos valores de diversidade, na campanha de Outono, nas amostras de Água Azeda do Rebentão (#1) e Água da Grutinha I/Ernesto (#13), variando entre 2.5 e 3.0.

A comunidade diatomológica presente na envolvente da Água do Caldeirão (#3) apresentou o menor valor de H' em ambas as campanhas, reflectindo a predominância de *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* (com mais de 98 % de abundância relativa).

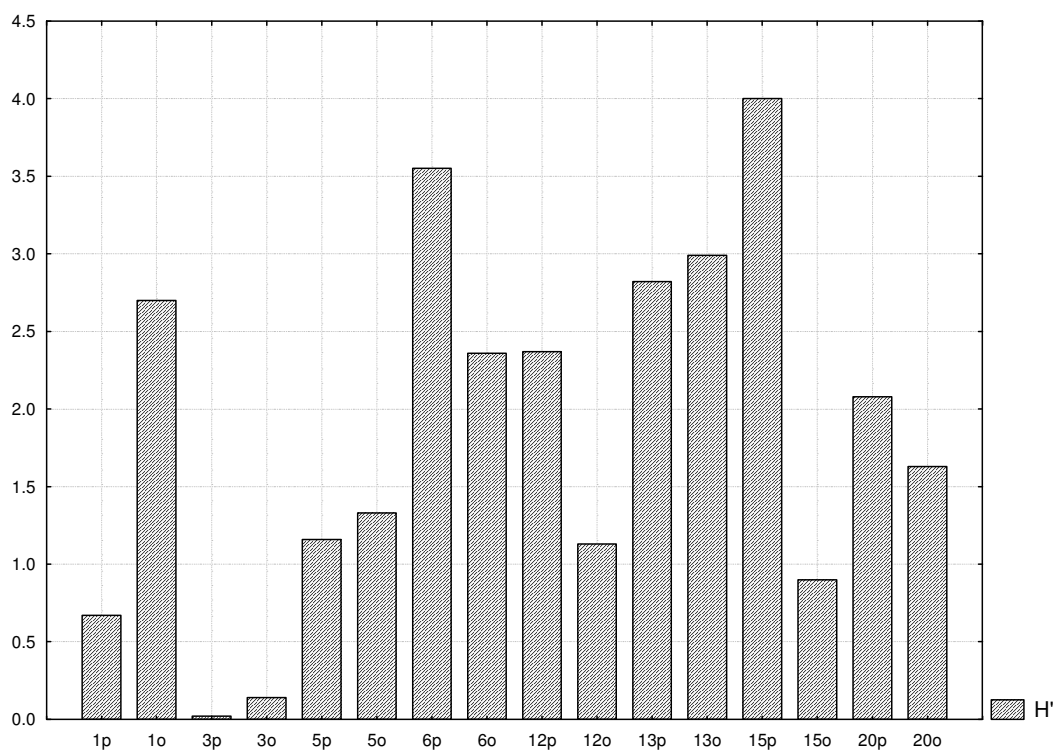


Fig. 5.4 – Diversidade da comunidade diatomológica segundo o Índice de Shannon-Weaver (H') das amostras colhidas em 2007 (p – amostragem de Primavera; o – amostragem de Outono).

Com base na classificação de Van Dam et al. (1994), a comunidade diatomológica é dominada por espécies de tipo subaéreo, exceptuando apenas a comunidade presente na Água do Caldeirão (#3), campanha de Outono, cujas espécies são, na maioria, estritamente aquáticas e na Água perto da fonte Á. Santa (#12), campanha de Primavera, com espécies pertencentes, maioritariamente, ao tipo aérofilo.

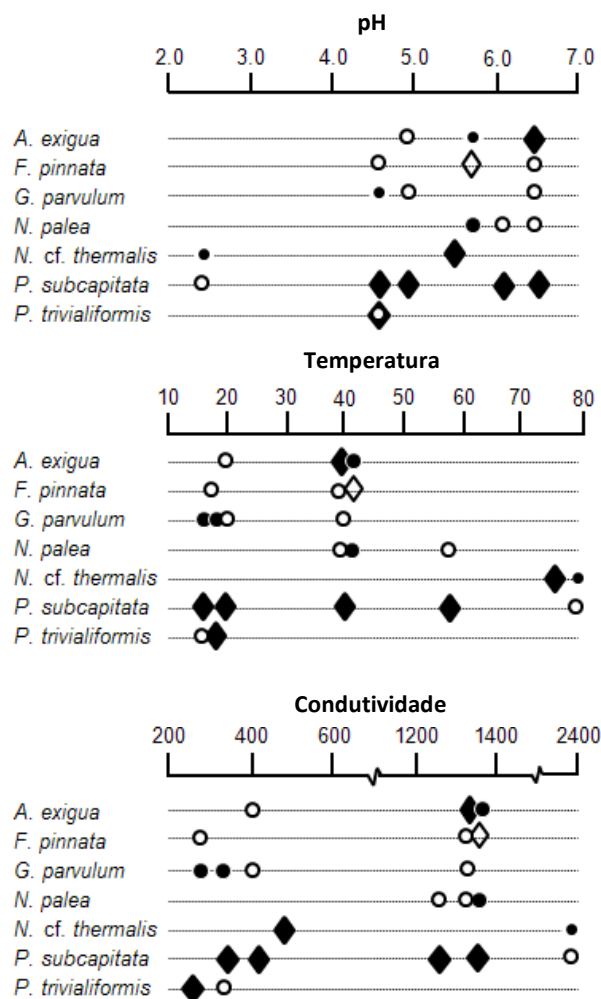


Fig. 5.5 – Preferências de pH, temperatura e condutividade de taxas dominantes/subdominantes das amostras de Outono, 2007. ◆ >40%; ◇ 20% a 39%; ● 10% a 19%; ○ <9%.

No diagrama (Fig. 5.5) representam-se as preferências ecológicas de alguns taxa no que respeita ao pH, temperatura e condutividade, para as amostras colhidas em Novembro de 2007. *Pinnularia subcapitata* (Fig. 5.6) está presente num largo espectro de valores para os três parâmetros (pH, temperatura e condutividade). *Achnanthes exigua* e *Nitzschia palea* estão presentes em amostras de água com pH > 5.8, temperaturas elevadas (40 °C a 60 °C) e elevados valores de condutividade (1261 a 1349 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Verificou-se a presença de *Gomphonema parvulum* (Fig. 5.6) e de *Fragilaria pinnata* a baixas temperaturas (< 41 °C) e pH de 5.6 e 4.6, respectivamente. *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* (Fig. 5.6) apenas foi identificada em águas com temperatura elevada (> 75 °C) e parece não ser afectada por parâmetros como pH ou condutividade uma vez que foi observada em águas

cujo pH variou de 2.3 a 5.6 e condutividade entre $280 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $2400 \mu\text{S cm}^{-1}$. *Pinnularia trivialiformis* (Fig. 5.6), apenas presente em três amostras (#1Outono, #6Primavera e #6Outono) com baixas temperaturas ($< 20^\circ\text{C}$), baixa condutividade ($< 400 \mu\text{S cm}^{-1}$) e pH de 4.6.

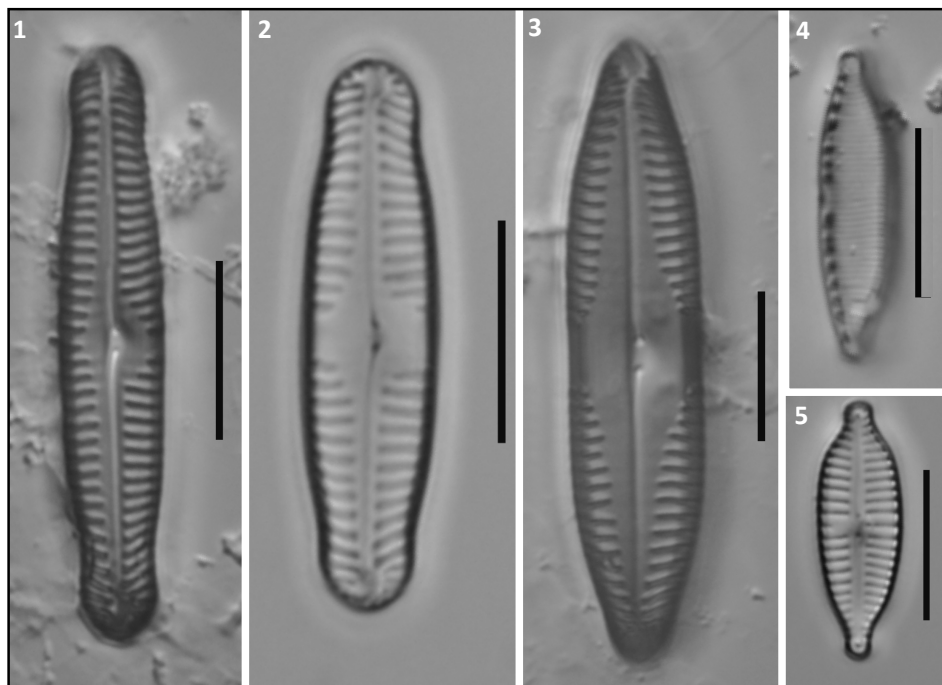


Fig. 5.6 – Fotografias de microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) de alguns taxa presentes nas amostras. 1-2. *Pinnularia subcapitata* Gregory; 3. *Pinnularia trivialiformis* Lange-Bertalot & Metzeltin; 4. *Nitzschia cf. thermalis* (Kützinger) Auerswald in Rabenhorst var. *minor* (Hilse) Grunow; 5. *Gomphonema parvulum* Kützinger. Escala = $10 \mu\text{m}$.

5.2.3.1. Análise Canónica de Correspondências (ACC)

O diagrama de ordenação da AC (Fig. 5.7) revela uma elevada similaridade posicional da distribuição das amostras das campanhas de Primavera (Abril de 2007) e Outono (Novembro de 2007).

Os resultados da ACC estão apresentados na Tabela 5.2. Após a realização do teste de Monte Carlo com 499 permutações, seleccionaram-se a temperatura e K^+ como variáveis significantes ($P \leq 0.05$). A variância das espécies explicada pelos dois primeiros eixos é de 42.5 % da inércia total. Os dois primeiros eixos explicam a totalidade (100 %) da relação espécies-ambiente. Os eixos canónicos foram submetidos a um teste estatístico de permutação de Monte Carlo e foram considerados estatisticamente significativos ($P \leq 0.05$).

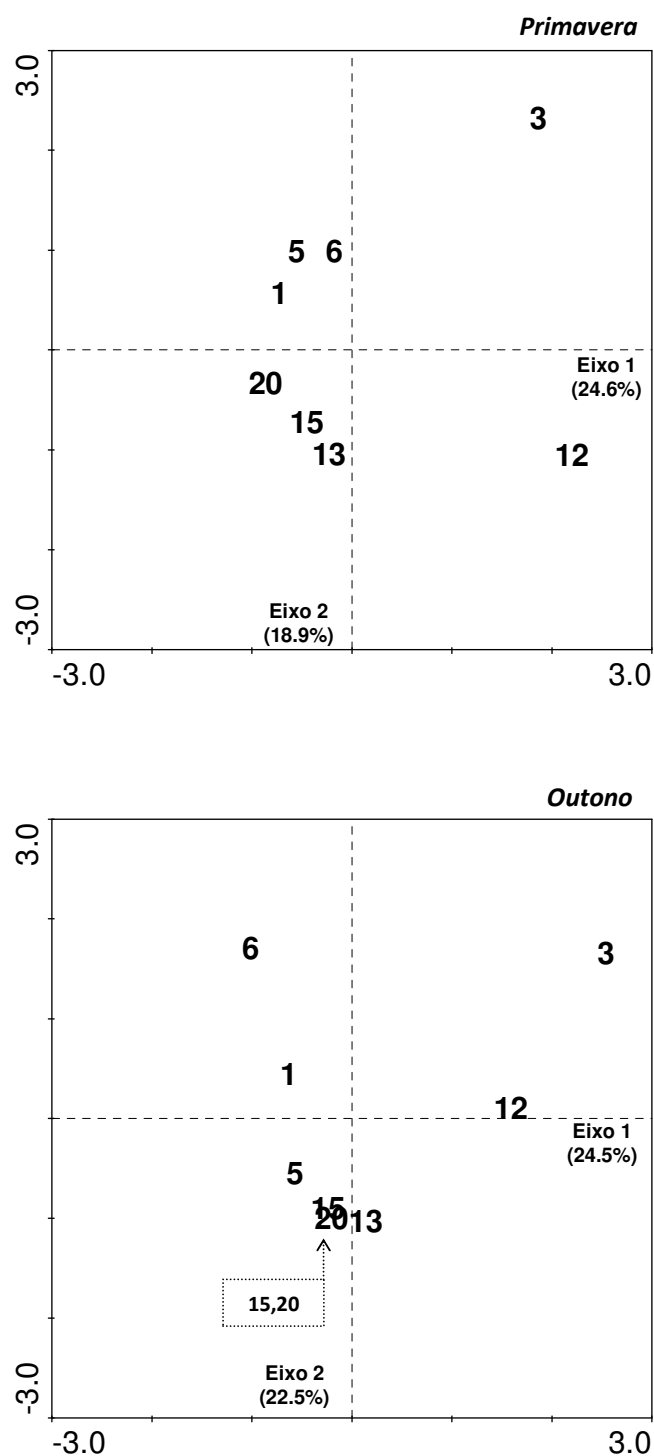


Fig. 5.7 – Diagrama de ordenação resultante da Análise de Correspondências (AC) dos dados diatomológicos e variância cumulativa (%) para a amostragem de Primavera e amostragem de Outono, 2007.

Tabela 5.2 – Dados da Análise Canónica de Correspondências (ACC) da comunidade diatomológica presente acima de 1 % da quantificação relativa face às condições ambientais para a amostragem de Outono, 2007.

	Eixo 1	Eixo 2	Inércia
Valores Próprios	0.747	0.544	3.037
Correlações Espécies-Ambiente	0.987	0.918	
Variância Cumulativa Percentual			
das espécies	24.6	42.5	
da relação espécies-ambiente	57.9	100.0	
Soma dos valores próprios			3.037
Soma dos valores próprios canónicos			1.291

A ordenação resultante da ACC para variáveis ambientais – espécies – amostras é apresentada na Figura 5.8 (para consulta de códigos de nomes de espécies ver Tabela A5, Anexo V).

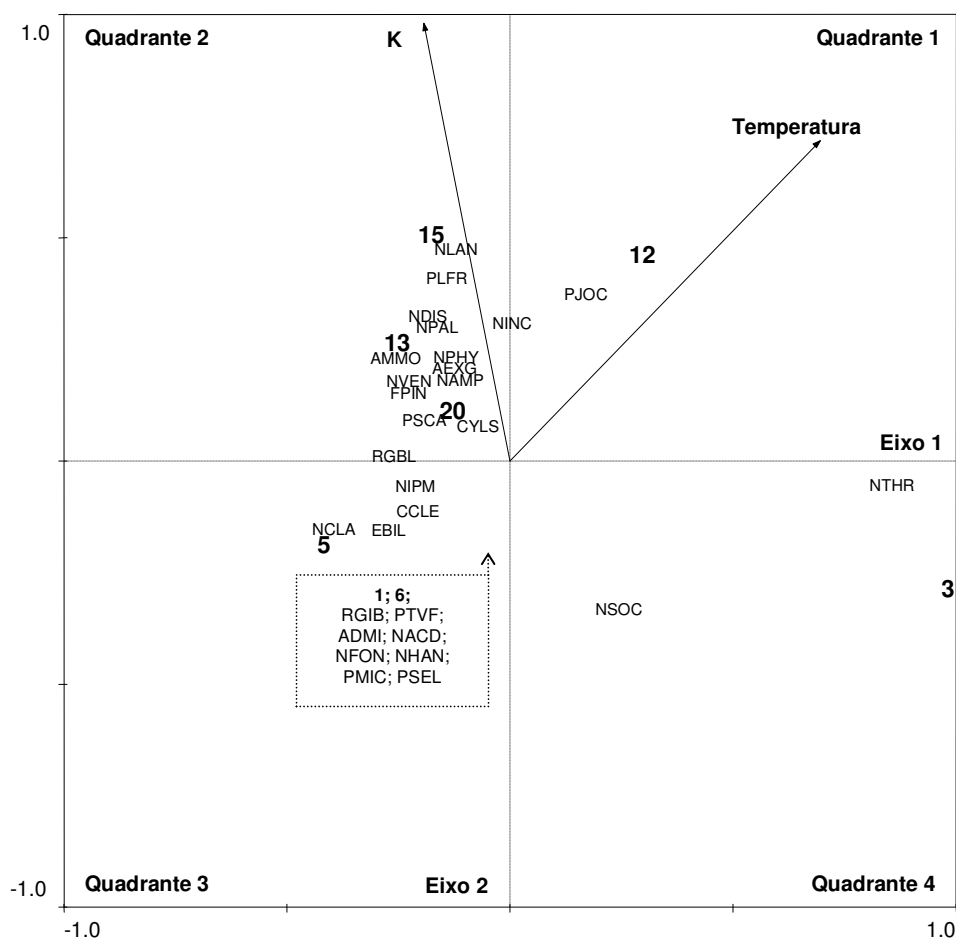


Fig. 5.8 – Diagrama de ordenação resultante da Análise Canónica de Correspondências para espécies presentes com quantificação relativa > 1 % face às condições ambientais para as amostras colhidas em Outono, 2007.

O eixo 1 manifesta relação com a temperatura e o eixo 2 manifesta uma forte relação com a concentração de K^+ . De acordo com a Figura 5.8, as águas frias (#1, #5, #6) estão bem discriminadas no quadrante 3 reflectindo os valores mais baixos de temperatura; as amostras #3 e #12 estão relacionadas positivamente com a temperatura (75 °C e 80 °C, respectivamente) mas estão distanciadas espacialmente em dois quadrantes distintos (quadrante 1 e 4, respectivamente) devido ao seu enriquecimento em K^+ (mais elevado na amostra #12); as amostras #13, #15 e #20 estão posicionadas no quadrante 2 e são caracterizadas por valores de temperatura moderados a elevados (41 °C, 58 °C e 40 °C, respectivamente) e uma concentração em K ligeiramente superior ao das restantes amostras. No que concerne a dispersão das espécies, *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* (NTHR), *Pinnularia jocolata* (PJOC) e *Nitzschia inconspicua* (NINC) estão presentes a altas temperaturas; *Nitzschia lanceolata* (NLAN), *Planothidium frequentissimum* (PLFR), *Nitzschia dissipata* (NDIS), *N. palea* (NPAL), *Pinnularia jocolata* (PJOC), *Nitzschia inconspicua* (NINC), *Amphora montana* (AMMO), *Navicula phyllepta* (NPHY), *Achanthes exigua* (AEXG), *Navicula veneta* (NVEN), *Nitzschia amphibia* (NAMP), *Fragilaria pinnata* (FPIN), *Pinnularia subcapitata* (PSCA) e *Cyclotella* sp. (CYLS) estão presentes em amostras com um conteúdo em K^+ superior a 42 ppm. *Rhopalodia gibba* (RGIB), *Pinnularia trivialiformis* (PTVF), *Achnanthis minutissimum* (ADMI), *Nitzschia acidoclinata* (NACD), *N. fonticola* (NFON), *N. hantzschiana* (NHAN), *Pinnularia microstauron* (PMIC) e *P. subcapitata* var. *elongata* (PSEL) são espécies que surgem, geralmente, juntas em locais com baixas temperaturas e concentração em K^+ . O maior número de espécies aparece projectado nos quadrantes 2 e 3 revelando a preferência da comunidade por locais com temperatura moderada e concentração mediana em K^+ .

5.2.4. Síntese Interpretativa dos Resultados

A AC revelou a existência de similaridade entre a comunidade diatomológica das amostras colhidas no Outono e na Primavera, sugerindo que as condições ambientais se manterão mais ou menos estáveis ao longo do tempo independentemente da estação do ano. Este facto é apoiado por estudos recentes que reforçam a estabilidade das variáveis ambientais nos locais em estudo (Cruz et al., 1999; Cruz, 2003). A estabilidade intersazonal reflecte uma estabilidade na comunidade de diatomáceas, não sendo verificável a existência de mudanças significativas na estrutura da comunidade entre diferentes períodos de amostragem, podendo este facto indiciar o uso das comunidades presentes nestes locais como bioindicadores credíveis.

A distribuição das espécies parece ser bastante influenciada pelas condições ambientais, a avaliar pelos diagramas de ordenação resultantes da AC e da ACC que revelaram similar distribuição de taxa e de locais de amostragem. A ordenação realça a influência da temperatura e concentração de K^+ na dispersão das espécies. Uma grande parte das espécies encontra-se projectada nos quadrantes 2 e 3 revelando uma preferência das comunidades por temperaturas inferiores a 58 °C. O Índice de diversidade de Shannon-Weaver verificada no presente estudo indica uma diversidade baixa a média na comunidade diatomológica, o que está de acordo com outros estudos (Owen, 2008).

Não obstante o elevado número de taxa identificados nesta investigação, apenas alguns são dominantes e, em consequência, melhor adaptados às condições ecológicas onde foram detectados. *Achnanthes exigua* é classificada por Van Dam (1994) como alcalifílica e uma espécie típica de nascentes termais. A presença de *A. exigua* foi reportada por vários estudos a temperaturas superiores a 40 °C (Villeneuve & Pienitz, 1998; Yoshitake et al., 2006), sendo que esta é considerada a temperatura óptima para o seu desenvolvimento (Fairchild & Sheridan, 1974). No presente estudo, este taxon foi identificado em locais cuja água apresenta temperaturas de 40 °C e 41 °C e pH 5.8 e 6.4.

Pinnularia subcapitata (Fig. 5.6) é considerado um taxon cosmopolita e, verificou-se neste trabalho, colonizador num largo intervalo de temperaturas, pH e condutividades, o que está em conformidade com o registado em vários estudos (Germain, 1981; DeNicola, 2000; Krammer, 2000). A abundância deste taxon é bastante estável ao longo do tempo, não se tendo verificado influência da sazonalidade.

Alguns aspectos importantes quanto às espécies que ocorrem nas Furnas devem ser realçados: *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* (Fig. 5.6) observado em amostras colhidas na Primavera e Outono, é claramente um taxon termófilo ocorrendo, no presente estudo, a 75 °C e pH superior a 5.6. Hobbs et al. (2009) já havia reportado a existência desta espécie a temperaturas elevadas (67 °C). *Pinnularia trivialiformis* (Fig. 5.6) apenas tinha sido identificada em Pauli Murdegu, Sardenha, Itália (Lange-Bertalot et al., 2003). Nas Furnas, foi detectada predominantemente na Água Dr. Dinis (#6), amostragem de Outono, com características de baixas temperaturas, condutividades de 280 $\mu S\ cm^{-1}$ e com pH baixo. *Pinnularia jocolata* foi observada em locais com temperaturas elevadas e pH baixos, com maior abundância relativa a fazer-se registar na amostragem de Outono.

Estudos anteriores em nascentes de águas das Furnas haviam indicado a presença de alguns taxa identificados no presente trabalho, nomeadamente *Pinnularia subcapitata*, *Nitzschia palea* e *N. thermalis* (Bourrelly & Manguin, 1946; Molder, 1947; Johansson, 1976).

A identificação efectuada na presente investigação está, ainda, de acordo com estudos contemporâneos realizados por Kwadrans (1993), DeNicola (2000) e Luís et al. (2009) em locais de pH ácido. Nestes estudos, os géneros identificados são, maioritariamente, *Pinnularia*, *Eunotia*, *Navicula* e *Nitzschia*, sendo que em termos de espécies *Achnantidium minutissimum*, *Caloneis molaris*, *Eunotia bilunaris*, *E. exigua*, *Frustulia vulgaris*, *Nitzschia communis*, *N. palea*, *Pinnularia acoricola*, *P. microstauron*, *P. obscura* e *P. subcapitata*, são as mais referidas.

De realçar que seria importante um aumento do número de locais amostrados no sentido de se poder confirmar a autoecologia das espécies salientadas no presente estudo.

5.3. Estudo das Comunidades Diatomológicas em Lamas de Caldeira de São Miguel (Açores)

5.3.1. Materiais e Métodos

Pârametros medidos in situ: colheram-se quatro lamas associadas a caldeiras - Furnas, Junto à Água Santa, Barrenta, Lagoa, Ribeira Grande e Pêro Botelho (Fig. 5.9).



Fig. 5.9 – Locais de colheita das amostras diatomológicas de lamas de caldeira, São Miguel, Açores: a) Caldeira da Ribeira Grande; b) Caldeira da Lagoa.

As lamas foram colhidas do bordo das caldeiras onde se visualizava crescimento de comunidades de cor acastanhada/dourada, quando tal estava presente. Dados de temperatura, pH e condutividade foram obtidos dos estudos de Terroso (2005).

5.3.2. Composição Química das Amostras de Lamas

A análise das lamas das caldeiras das Furnas, Junto à Água Santa, Barrenta e Pêro Botelho não revelou presença de diatomáceas, razão pela qual apenas serão apresentados os resultados relativos às amostras das caldeiras da Lagoa e da Ribeira Grande. A composição química das lamas das caldeiras é apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Características geoquímicas das lamas de caldeira de São Miguel, Açores (Terroso, 2005).

AMOSTRA		LAGOA	RIBEIRA GRANDE
Temp (°C)		70	67
pH		2.4	2.3
Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		1549	3060
Elementos maiores (%)	Fe ₂ O ₃	3.40	1.00
	MnO	0.10	0.00
	TiO ₂	1.30	1.50
	CaO	0.50	0.10
	K ₂ O	3.90	2.70
	P ₂ O ₅	0.30	0.30
	SiO ₂	45.10	43.40
	Al ₂ O ₃	17.10	15.10
	MgO	0.20	0.10
	Na ₂ O	3.40	1.50
	SO ₃	9.90	11.20
Elementos menores e em traço (ppm)	Ba	682	290
	Sn	10	19
	Nb	223	391
	Zr	1042	1980
	Y	22	32
	Sr	480	223
	Rb	98	53
	Pb	16	110
	Zn	75	8
	Cu	14	58
	Ni	10	11
	Cr	44	28
	V	56	52

Temp. – Temperatura; Cond. – Condutividade.

De notar que os dados apresentados deverão ser entendidos como indicativos, uma vez que se referem a medições e a amostras de lama do interior das caldeiras realizadas por Terroso (2005). A composição química e as restantes medições das amostras em estudo poderão diferir

ligeiramente dos apresentados, principalmente no que se refere a condições como pH e temperatura, pois foram colhidas nos bordos das caldeiras.

As lamas do interior das caldeiras apresentam valores baixos de pH e altos valores de condutividade. A temperatura em ambas as caldeiras é elevada uma vez que estas se apresentam em ebulição. Na composição química realça-se o conteúdo em Si, Al, S, Na e K (elementos maiores) e Zr, Ba, Sr e Nb (elementos menores).

5.3.3. Dados Diatomológicos

O universo da comunidade diatomológica presente na envolvente das caldeiras compreende 57 taxa, representada na sua maioria por diatomáceas penadas (Tabela A6, Anexo VI). As abundâncias relativas das diatomáceas das amostras de lamas estudadas são apresentadas nas Figuras 5.10 e 5.11.

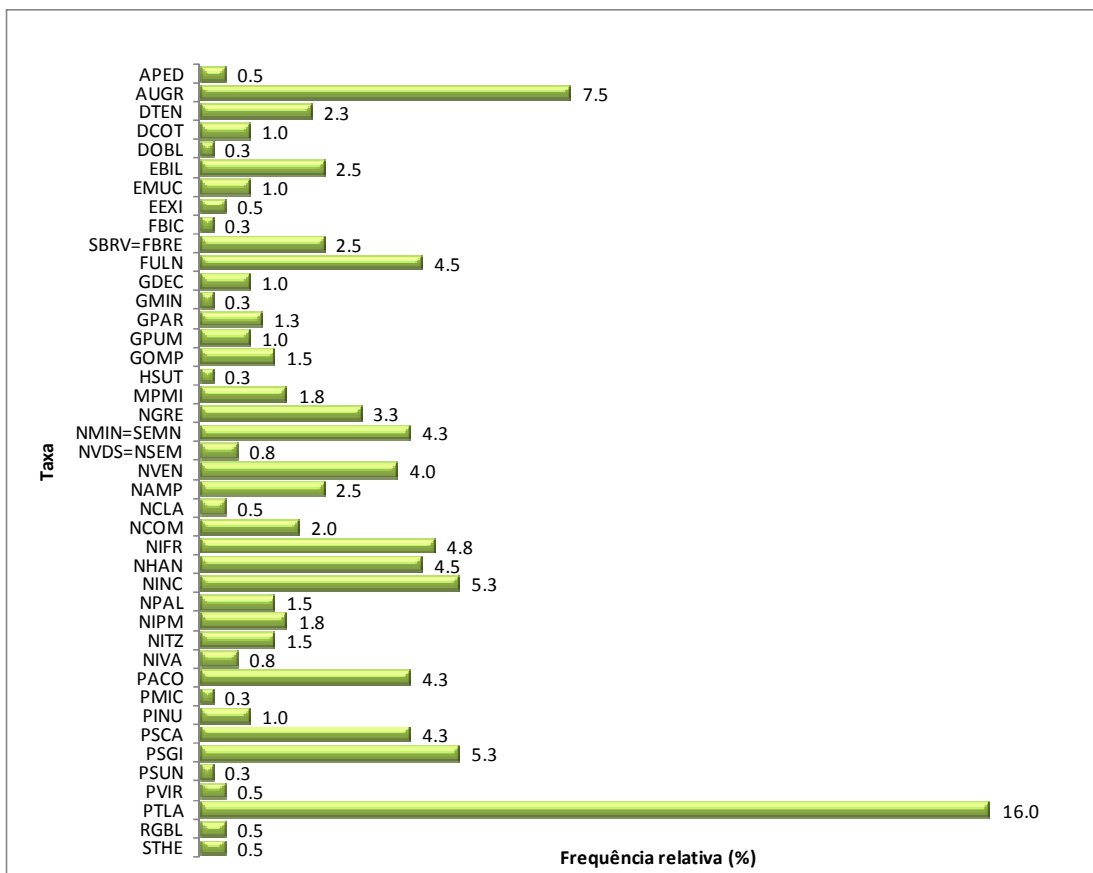


Fig.5.10 – Frequência relativa (%) dos taxa presentes na amostra da caldeira da Lagoa, São Miguel, Açores (as referências dos códigos dos taxa são apresentados na Tabela A6, Anexo VI).

Na amostra da caldeira da Lagoa (Fig. 5.10) foram identificadas 42 espécies pertencentes a 19 géneros. *Nitzschia*, *Pinnularia* e *Navicula* são os géneros mais abundantes. *Planothidium lanceolatum* (16.0 %), *Aulacoseira granulata* (7.5 %), *Pinnularia subgibba* (5.3 %), *Nitzschia inconspicua* (5.3 %), *Nitzschia frustulum* (4.8 %), *Fragilaria ulna* (4.5 %), *Nitzschia hantzschiana* (4.5 %), *Eolimna minima* (4.3 %), *Pinnularia acoricola* (4.3 %) e *Pinnularia subcapitata* (4.3 %) são as espécies mais representadas.

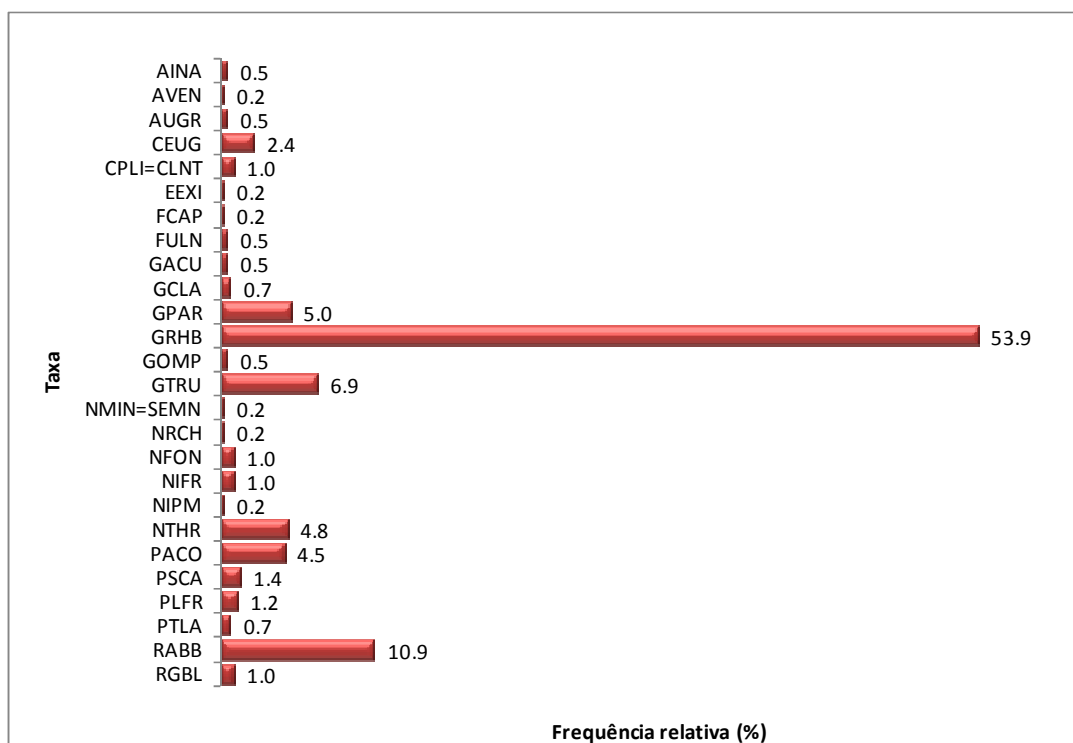


Fig. 5.11 – Frequência relativa (%) dos taxa presentes na amostra da caldeira da Ribeira Grande, São Miguel, Açores (as referências dos códigos dos taxa são apresentados na Tabela A6, Anexo VI).

A composição diatomológica da amostra da Ribeira Grande (Fig. 5.11) é constituída por 12 géneros e 26 espécies, sendo os mais abundantes o género *Gomphonema* e as espécies *Gomphonema rhombicum* (53.9 %), *Rhoicosphenia abbreviata* (10.9 %), *Gomphonema truncatum* (6.9 %), *Gomphonema parvulum* (5.0 %) e *Nitzschia thermalis* var. *minor* (4.8 %).

O índice de Shannon-Weaver (H') (Shannon, 1984 in Washington, 1984) aplicado ao presente estudo revela uma maior diversidade biológica para a amostra da caldeira da Lagoa (4.68) face a uma diversidade de 2.68 da amostra da Ribeira Grande. De acordo com o critério de classificação de Van Dam et al. (1994), existe abundância de espécies de tipo aquático e subaéreo na amostra da Ribeira Grande e de tipo subaéreo na amostra da Lagoa.

5.3.4. Discussão de Resultados

A composição química das amostras revelou um elevado conteúdo em Si, Al, S, Na e K, o que poderá ser uma importante fonte de mobilização de elementos para a comunidade diatomológica. O silício, por exemplo, é um elemento essencial para as diatomáceas uma vez que a sílica permite a formação da frústula (Round et al., 1990).

Os valores de H' das amostras perifíticas colhidas em caldeiras de São Miguel revelaram uma diversidade biológica média a elevada, quando comparada com outros estudos publicados sobre comunidades diatomológicas em ambientes geotermiais [Owen et al. (2008) reportou no seu trabalho uma H' entre 0.04 e 2.9].

Os géneros mais representados, assim como as espécies mais abundantes, nomeadamente *Rhoicosphenia abbreviata*, *Planothidium lanceolatum*, *Nitzschia inconspícua*, *Nitzschia frustulum* e *Pinnularia acoricola* são reportadas em estudos de ambientes com influência vulcânica (Mannino et al., 2007; Owen et al., 2008). Alguns taxa, nomeadamente *Pinnularia acoricola* e *P. subcapitata*, são espécies comuns em ambientes com pH baixo (Vam Dam, 1994; Lessman, 1999; DeNicola, 2000; Luís et al., 2009). *Aulacoseira granulata*, abundante na amostra da Lagoa e presente também na amostra da Ribeira Grande, é um taxon considerado tolerante a elevadas temperaturas e foi citado em ambientes termais, onde a temperatura poderá variar entre os 25 °C e os 68 °C (Tolomio et al., 2002; Owen et al., 2008). Estes factos estão em concordância com o verificado no presente estudo.

Gomphonema rhombicum foi o taxon mais representativo da comunidade diatomológica identificado na caldeira da Ribeira Grande. Apesar de serem raras ou ausentes as referências a esta espécie em estudos diatomológicos de ambientes extremos, Almeida et al. (2010) fazem a revisão da identificação e distribuição de três espécies de *Gomphonema*, anteriormente identificados como *G. clevei*, concluindo a não existência de espécimes de *G. clevei sensu stricto* e a ocorrência de *G. rhombicum* como uma espécie comum e frequente em Portugal.

Espécies pertencentes aos géneros *Gomphonema* e *Rhoicosphenia* revelaram-se abundantes, o que poderá relacionar-se com a capacidade de produção de um pedúnculo mucilaginoso que permite uma estável aderência ao substrato rochoso. De salientar a presença de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* numa das amostras de lama analisadas, o que corrobora a preferência deste taxon por elevadas temperaturas, à semelhança do verificado nas águas termais de São Miguel em que esta espécie foi identificada.

5.4. Conclusão

No estudo da comunidade diatomológica de águas minerais e termais das Furnas foram identificados 66 taxa, indiciando uma flora diversa apesar das condições abióticas serem, em alguns casos, extremas. A diversidade biótica pode ser justificada à luz das diferentes características geoquímicas dos locais estudados. Foram identificadas diatomáceas pertencentes, na sua grande maioria, ao grupo penadas, sugerindo que as condições ambientais não favorecem o estabelecimento de organismos planctónicos, nomeadamente a baixa profundidade da água, ao contrário da existência de substratos diversos e numerosos que possibilitam o desenvolvimento de comunidades perifíticas. A comunidade diatomológica reflectiu, ainda, a dominância de organismos de tipo subaéreo, de acordo com a classificação de Van Dam et al. (1994). A dominância destes organismos deve-se também ao facto, de a água presente nos ambientes amostrados, constituir, muitas vezes, apenas uma fina película possibilitando o desenvolvimento de organismos que necessitam de água mas que também podem estar em contacto com o ar.

A ACC realçou a importância da temperatura e concentração em K^+ na dispersão das espécies ao invés da influência de outros parâmetros aos quais as diatomáceas reagem, tais como o pH ou a condutividade. Não foi verificada uma significativa mudança na comunidade diatomológica associada a diferentes estações do ano, sugerindo uma estabilidade das condições ambientais ao longo do tempo. Assim, quaisquer mudanças na composição diatomológica dos diversos locais amostrados poderá indiciar uma mudança geoquímica das condições em que se desenvolvem e poderá ainda pensar-se em alguma alteração a nível da actividade vulcânica local.

Os dados indicam que a comunidade diatomológica varia consideravelmente entre os locais amostrados.

Esta investigação permitiu caracterizar do ponto de vista taxonómico e ecológico comunidades que se desenvolvem em locais com condições que variam entre 16 °C e 80 °C e valores de pH entre 2.3 e 6.4.

O estudo da composição diatomológica de lamas de caldeiras de São Miguel revelou a possibilidade de colonização de materiais pelíticos. A comunidade apresentou uma diversidade biológica mediana a elevada e uma composição diatomológica de 56 taxa, representada na sua maioria por diatomáceas penadas e em condições de elevadas temperaturas e pH baixo.

Os taxa identificados quer nas águas minerais quer nas lamas de caldeira de São Miguel estão em concordância com vários estudos realizados em ambientes semelhantes. De salientar os géneros *Nitzschia*, *Pinnularia* e *Navicula*, este último no caso das amostras de lama, como os mais abundantes na comunidade. De acordo com os estudos de Tolomio et al. (1999 e 2002) assumem

especial atenção, nos ensaios de maturação, os géneros *Pinnularia* e *Aulacoseira* como os taxa dominantes, o que no âmbito do presente estudo, se revela um factor importante visto terem sido dois géneros em evidência nas lamas de caldeira.

Esta investigação permitiu verificar a existência de espécies pertencentes à Classe Bacillariophyceae em materiais geológicos das Furnas e a identificação de algumas espécies que indiciam estarem bem adaptados a condições ambientais mais adversas o que poderá ser um resultado bastante importante no que à maturação de lamas diz respeito.

6.1. Pelóide e Processo de Maturação

Etimologicamente *peloterapia* deriva das palavras gregas *pelos* (barro, lama) e *terapia* (cura). Diferentes perspectivas podem ser encontradas no sentido da definição de pelóide. De acordo com a Sociedade de Hidrologia Médica, pelóides são entendidos como “produtos naturais formados por uma mistura de água mineral com materiais orgânicos e inorgânicos, resultantes de acção geológica e/ou biológica, utilizados para fins terapêuticos sob a forma de aplicação local ou de banhos”. De um ponto de vista físico-químico, estes são sistemas heterogêneos, em que o meio de dispersão é a água mineral e a fase dispersa é uma mistura de sólidos orgânicos e inorgânicos. De uma forma geral, e atendendo às premissas anteriores, pode-se definir um pelóide como um produto natural de consistência semi-sólida, constituído por sólidos orgânicos e/ou inorgânicos dispersos em água mineral que são misturados convenientemente e aplicados localmente ou sob a forma de banhos, com acção terapêutica no tratamento/prevenção de certas patologias (Viseras & González, 2006).

A preparação do pelóide requer a existência de uma fase de maturação, da qual resulta um enriquecimento do produto final em matéria orgânica proveniente da actividade metabólica de microrganismos que colonizam a mistura da fase sólida com a fase líquida durante o processo (Galzigna et al., 1995, 1998, 1999b; Tolomio et al., 2002, 2004).

A fase sólida que compõe o pelóide é formada essencialmente por material argiloso. Este material é caracterizado por possuir granulometria fina e ser dotado de plasticidade quando misturado com água. Estas qualidades são de particular importância na formulação do pelóide. A granulometria da fase sólida influencia a reactividade da partícula, a forma e o tamanho de espaços entre grãos, a mobilidade da solução aquosa e as propriedades físico-químicas do pelóide (Carretero et al., 2007; Veniale et al., 2007). Não menos importantes são a composição química e mineralógica e outras propriedades físicas desta fase. Os minerais argilosos mais utilizados em peloterapia são a esmectite e a caulinite devido às propriedades de absorção/adsorção, elevada capacidade de troca catiónica, propriedades plásticas e reológicas e baixa taxa de arrefecimento que estes minerais apresentam (Ferrand & Yvon, 1991; Veniale et al., 1997; Summa & Tateo, 1998; Cara et al., 2000a, b; Carretero, 2002).

A fase líquida influencia o produto final essencialmente através de modificação do pH, salinidade e interacção iónica com a fase sólida. Veniale et al. (2004) averiguou a influência de diferentes tipos de águas minerais na maturação de uma mesma fase sólida e constatou que a geoquímica da água utilizada determina certas propriedades do pelóide, tais como, CTC, expansibilidade, índice de plasticidade e cinética de arrefecimento.

O tempo necessário para uma maturação eficaz é variável. Galzigna et al. (1995) concluíram que dois meses seriam suficientes para maturação do material sólido que utilizaram; Veniale et al. (2004) estudaram diferentes formulações de pelóides em Spas italianos cuja duração de maturação varia entre seis meses e dois anos; Tateo et al. (2009) desenvolveram o seu ensaio durante cinco meses; Carretero et al. (2010) desenvolveram estudos com pelóides de diferentes Spas espanhóis cujo tempo de maturação varia entre um mês e mais de um ano. Tal como a duração do processo de maturação, também o modo e periodicidade da agitação variam.

O contacto dérmico do pelóide possibilita o intercâmbio iónico. Há evidências de um movimento de iões do pelóide para a circulação sanguínea e dos tecidos para o exterior possibilitando, no caso de patologia inflamatória, um alívio dos sintomas e um efeito farmacológico (Tateo et al., 2009).

O processo de maturação é, portanto, bastante complexo e envolve diversos factores entre os quais se salienta o desenvolvimento da comunidade biótica. Estudos indicam as diatomáceas e as cianobactérias como os principais grupos colonizadores do pelóide, com capacidade de produção de sulfoglicolípidos (SGLs) resultantes do seu metabolismo.

Os procedimentos de maturação aplicados no presente trabalho basearam-se em estudos publicados sobre esta temática, utilizando material essencialmente argiloso, cujos objectivos de estudo se centravam em alterações físico-químicas e mineralógicas dos materiais (Bettero et al., 1999; Galzigna et al., 1999a; Sánchez et al., 2002; Veniale et al., 2004). A falta de investigações com recursos naturais de natureza vulcânica para aplicação em peloterapia conduziu à necessidade de testar a maturação das amostras sob várias condições abióticas para selecção do melhor método e posterior optimização da maturação das lamas.

Este estudo foi desenvolvido em duas etapas sequenciais e complementares com vista à optimização do processo de maturação de lamas vulcânicas açorianas. Iniciou-se a abordagem com a maturação de quatro lamas açorianas de fracção granulométrica <500 µm com uma água açoriana termal, a condições controladas, durante 60 dias; a fase seguinte decorreu durante 120 dias e foram objecto de maturação apenas duas lamas vulcânicas açorianas (fracção

granulométrica $<63\ \mu\text{m}$) e uma bentonite portuguesa (fracção granulométrica $<90\ \mu\text{m}$) com uma água açoriana termal, a condições controladas.

6.2. Papel dos Microrganismos na Maturação e Acção do Pelóide

Vários estudos evidenciam a maior eficácia da acção de uma lama maturada quando comparada com a lama não maturada. As diferenças são essencialmente de carácter físico-químico e biológico sendo devidas à geoquímica do material inicial, interacção entre água/componente sólida e desenvolvimento de comunidades biológicas durante o processo de maturação (Galzigna et al., 1995, 1996). A microflora que se desenvolve durante o processo é composta maioritariamente por cianobactérias e algas, entre as quais assumem especial ênfase, as diatomáceas (Galzigna et al., 1995, 1996, 1998; Tolomio et al., 2004).

A acção terapêutica do pelóide tem sido atribuída essencialmente à acção exercida pelo calor, no entanto, novos estudos salientam a acção dos SGLs produzidos pela microflora. Tal facto foi relatado por Galzigna et al. (1995) que comprovaram a produção de uma fracção anti-inflamatória durante a maturação com capacidade de ser absorvida dermicamente pelo rato. Concluiu, ainda, que esta fracção era composta por produtos metabólicos de microrganismos colonizadores das lamas.

A acção combinada dos factores calor, electrólitos e SGLs tem justificado a indicação benéfica de pelóides em problemas de natureza reumática, osteoarticular e dérmica, entre outras afecções (Tolomio et al., 1999; Carretero, 2002; Mazzula et al., 2004; Lange et al., 2006; Britschka et al., 2007). Bruno et al. (2005) compararam a acção anti-inflamatória de alguns SGLs produzidos por algas com a acção farmacêutica de certos produtos utilizados para o mesmo fim em ratos. O estudo comprovou a eficácia dos SGLs no alívio da dor e ressaltou a sua acção mais inócua. Mazzula et al. (2004) evidenciaram a acção anti-psoríase e Bender et al. (2005) constataram o efeito analgésico do enxofre presente no pelóide após absorção via tópica, como outras acções terapêuticas.

O mecanismo de acção dos SGLs ainda não está completamente esclarecido mas estudos sugerem a sua acção através da modificação de marcadores específicos, influência sobre o sistema anti-oxidante e a regulação das principais citocinas pró-inflamatórias (Bellometi et al., 1997).

Os SGLs produzidos por diatomáceas e cianobactérias são caracterizados como sendo principalmente 6-sulfo- α -D-quinovosildiacilglicerol (Ishizuka, 1997). A primeira evidência de acção antibacteriana de uma microalga foi atribuída a *Chlorella vulgaris* (Pratt and Fong, 1940). Investigações posteriores reportaram a acção antiviral dos SGLs produzidos por algas e

cianobactérias, com destaque para a revisão efectuada por Schaeffer & Krylov (2000). Entre os taxa de cianobactérias referidos como produtores de SGLs estão espécies pertencentes aos géneros *Lyngbya*, *Phormidium*, *Nostoc* e *Microcystis*. As cianobactérias são bactérias fotossintéticas que partilham algumas características com as algas. Podem viver de forma isolada ou formar filamentos multicelulares ou colónias e possuem como pigmento fotossintético a clorofila a. Exibem coloração variável de azul-esverdeada, a amarela-acastanhada, a vermelha. A maioria destes organismos são autotróficos mas alguns podem manifestar comportamentos heterotróficos (WHO, 2011). O mecanismo de acção dos SGLs tem sido atribuído à inibição da transcriptase reversa do HIV-1 e HIV-2 e das DNA polimerases (Gustafson et al., 1989; Luescher-Mattli, 2003). O esquema da estrutura de um desses SGLs pode ser visualizado na Fig.6.1.

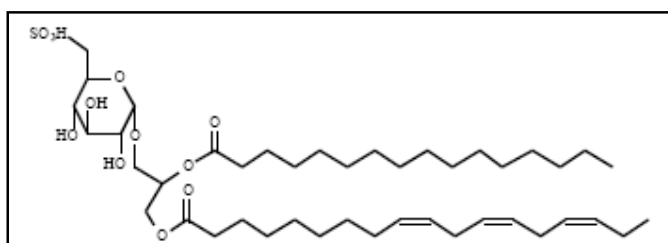


Fig.6.1 – Fórmula estrutural esquemática de sulfoglicolípidos (Luescher-Mattli, 2003).

Estudos levados a cabo por Galzigna et al. (1995) indicam a análise elementar da fracção lipídica isolada de um pelóide C – 62.55%; H – 10.46%; O – 20.21%; S – 6.98% e constata a sua ausência do pelóide após aplicação, o que indicia absorção dérmica, sendo a explicação mais plausível para a sua acção terapêutica.

Entre os escassos estudos publicados sobre a temática, Tolomio et al. (2002) identificam 83 taxa de diatomáceas colonizadoras do pelóide durante a maturação. Um elevado número de espécies pertencem aos géneros *Nitzschia*, *Navicula* e *Gomphonema*, sendo os taxa *Nitzschia hungarica*, *N. palea*, *Navicula cincta*, *N. salinarum*, *Gomphonema olivaceum* e *G. subclavatum* as mais abundantes. O autor regista ainda a presença de *Aulacoseira granulata*, *Cocconeis placentula*, *Cyclotella meneghiniana*, *Denticula thermalis* e *Diploneis elliptica*.

O presente trabalho assenta numa abordagem multidisciplinar do processo de maturação sendo apenas comparável com a investigação recentemente desenvolvida nas termas Abano-Montegrotto, Padua, Norte de Itália (Galzigna et al., 1995, 1996; Bellometti et al., 1999a, 1999b; Tolomio et al., 1999, 2004). Na referida investigação foi montado um protótipo de maturação com intuito de controlar e estabelecer protocolos procedimentais. Um grupo de investigadores de diversas áreas científicas esteve envolvido no estudo das propriedades físicas, terapêuticas e

caracterização da comunidade biológica, tendo obtido resultados concordantes com outros semelhantes realizados até então, mas que não reuniam esta abordagem global (Tolomio et al., 1999, 2004; Veniale et al., 2007).

O presente estudo contempla a identificação e quantificação relativa de diatomáceas e ainda a detecção e quantificação de coliformes totais e microrganismos cultiváveis com objectivo de avaliar a integridade e qualidade dos materiais.

6.3. PRIMEIRO ENSAIO DE MATURAÇÃO

6.3.1. Materiais e Métodos

A amostragem decorreu em Novembro de 2008. As lamas foram colhidas para contentores limpos e transportados até ao Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, onde decorreu o ensaio.

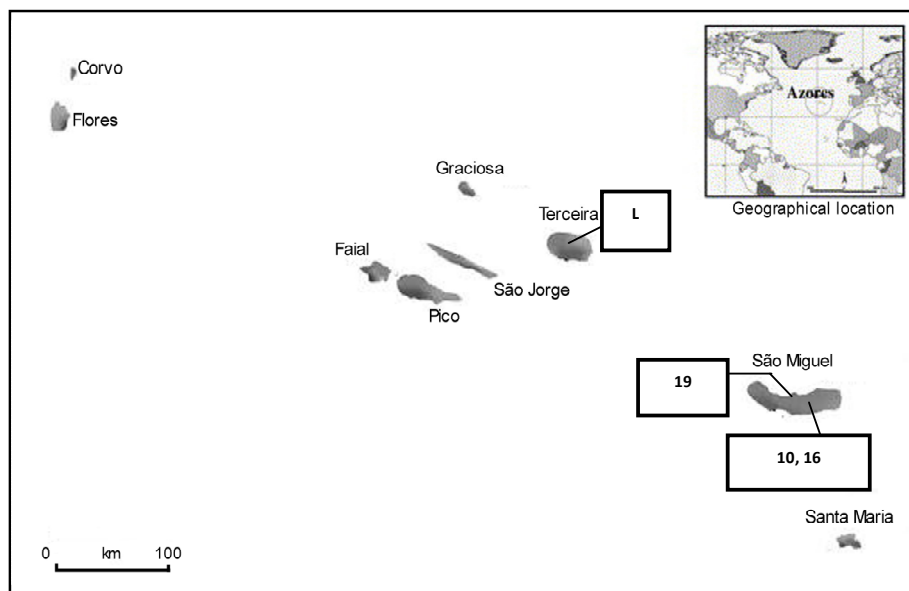


Fig. 6.2- Enquadramento geográfico do Arquipélago dos Açores. Localização dos locais de amostragem nas ilhas de São Miguel e Terceira, Açores, Portugal. 10 – Caldeira do Vale das Furnas; 16 – Caldeira da Lagoa das Furnas; 19 – Caldeira da Ribeira Grande; L – Furnas de Enxofre.

As quatro lamas açorianas (Fig. 6.2) foram previamente crivadas a 500 μm (10, 16, 19 e L). A investigação decorreu durante 60 dias a temperatura controlada (18 °C durante o dia e 15 °C durante a noite). Foram efectuadas réplicas de cada lama e estas foram sujeitas a diferentes condições de luz e de agitação (Fig. 6.3).

A cada tanque de maturação foi adicionado, à superfície da lama, um inóculo natural colhido dos bordos das respectivas fumarolas.

Pârametros medidos “in situ”: Os parâmetros pH e temperatura foram medidos no campo utilizando um medidor de pH (HI 9025 pH meter) calibrado no local tanto para as lamas como nos locais onde se colheram os inóculos. Foram feitas duas réplicas do inóculo aquando da amostragem. Uma das réplicas foi fixada com formol (concentração final 10 %) para posterior identificação. A segunda réplica foi mantida viva para ser adicionada ao respectivo tanque no início da maturação.

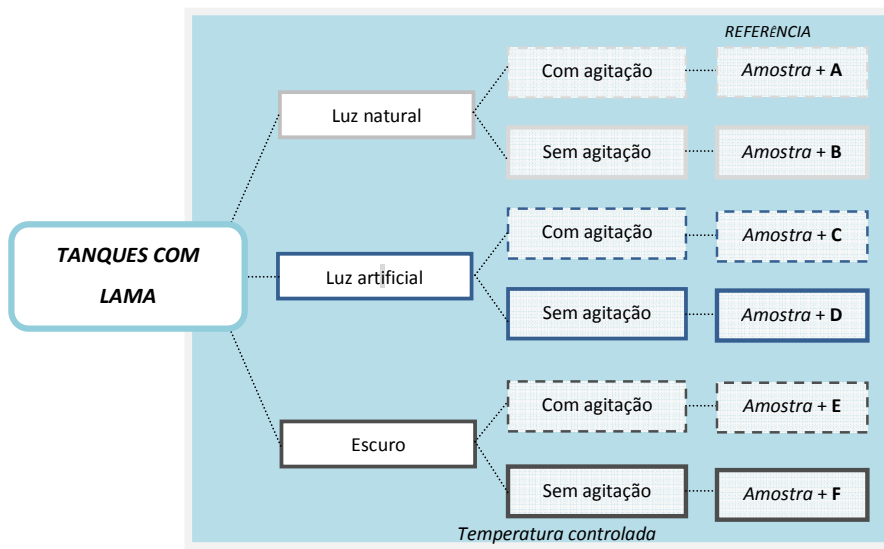


Fig. 6.3- Representação esquemática do processo e condições de maturação das lamas vulcânicas açorianas (primeiro ensaio de maturação).

Análise mineralógica, física e química das lamas: Todas as amostras de lama foram analisadas tanto no início do processo de maturação como no final dos 60 dias do ponto de vista físico, mineralógico e químico; os ensaios de determinação de CTC e catiões de troca, índice de abrasividade, índice de plasticidade e expansibilidade foram também efectuados. Medições periódicas de pH e de temperatura foram realizadas nos tanques de maturação.

Análise geoquímica da água mineral: A água mineral usada para a maturação foi analisada do ponto de vista químico, por ICP-MS. Periodicamente, foi adicionada água mineral aos tanques de maturação com auxílio de uma seringa para evitar a desestabilização da porção mais superficial do sedimento.

Caracterização biológica: Foram ainda aplicados os métodos de quantificação de coliformes totais e de microrganismos cultiváveis a 22 °C e a 37 °C e de identificação e quantificação relativa de diatomáceas, quer no início quer no final do processo.

Tratamento de dados: Efectuaram-se estudos de Análise Canónica de Correspondências (ACC) com os dados diatomológicos, com objectivo de estudar a resposta da comunidade diatomológica face às condições ambientais. A ACC foi efectuada com recurso ao programa CANOCO v4.5 (Ter Braak & Smilauer, 2002). Aplicou-se ainda tratamento estatístico a alguns dados tendo sido utilizado para o efeito o programa *STATISTICA 8.0*.

Os procedimentos de análise supracitados foram aplicados de acordo com a metodologia referida no *Capítulo 3* da presente dissertação.

6.3.2. Resultados

6.3.2.1. Dados de Campo

A Tabela 6.1 apresenta os valores de pH e temperatura obtidos *in situ* no momento da amostragem tanto para as lamas como para as respectivas amostras biológicas (inóculos). Com excepção da amostra colhida na ilha Terceira (amostras da série L), as amostras de lamas da ilha de São Miguel apresentam valores de pH baixos (de 1.7 a 1.9), os inóculos das amostras das séries 16 e 19 apresentam o mesmo valor de pH. O inóculo das amostras da série 10 apresenta um valor de pH superior ao da lama uma vez que foi colhido numa zona mais afastada da caldeira. O inóculo das amostras da série L revela um valor de pH inferior ao da lama tendo sido colhido numa acumulação de água nas imediações da zona de lama.

Tabela 6.1 – Valores de pH e temperatura das amostras iniciais das lamas e respectivo inóculo medidos *in situ*.

Amostras		pH	Temperatura (°C)
10	Lama	1.7	68.4
	Inóculo	8.6	26.0
16	Lama	1.9	65.0
	Inóculo	1.9	28.0
19	Lama	1.8	67.0
	Inóculo	1.9	22.3
L	Lama	7.5	41.7
	Inóculo	5.1	16.3

Para todos os inóculos, os valores de temperatura são bastante mais baixos do que as respectivas lamas, variando entre os 16.3 °C (inóculo das amostras da série L) e 28.0 °C (inóculo das amostras da série 16).

6.3.2.2. Análise Geoquímica da Água Mineral

A análise química completa da água mineral realizada por ICP-MS é apresentada na Tabela A7 (Anexo VII). A água utilizada na maturação das lamas abastecia o antigo balneário das Termas das Furnas e era usada para tratamentos termais, razão pela qual foi seleccionada para o presente ensaio. A água mineral apresenta como principais elementos: Na (386.5 mg.l^{-1}), Si (154.4 mg.l^{-1}), Cl (133 mg.l^{-1}), K (39.2 mg.l^{-1}), Ca (13.0 mg.l^{-1}), S (12 mg.l^{-1}), B (9.1 mg.l^{-1}) e As (1.3 mg.l^{-1}). De acordo com as orientações para a qualidade da água para consumo formuladas pela Organização Mundial de Saúde (2011) (As – 0.01 mg.l^{-1} ; Ba – 0.07 mg.l^{-1} ; Cd – 0.003 mg.l^{-1} ; Cr – 0.05 mg.l^{-1} ; Cu – 2 mg.l^{-1} ; Pb – 0.01 mg.l^{-1} ; Hg – 0.006 mg.l^{-1} ; Ni – 0.07 mg.l^{-1} ; Sb – 0.02 mg.l^{-1} e Se – 0.04 mg.l^{-1}), a água utilizada na maturação apresenta valores elevados em As (1.3 mg.l^{-1}) e Sb ($32.7 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) quando comparado com o recomendado.

6.3.2.3. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi efectuada por crivagem via húmida e por granulómetro de raios X para a fracção $<63 \text{ } \mu\text{m}$, conforme o descrito no *Capítulo 3*. As lamas açorianas apresentam uma percentagem de fracção $<63 \text{ } \mu\text{m}$ superior a 75%, tendo a amostra 16 o maior conteúdo em fracção $<63 \text{ } \mu\text{m}$, com mais de 95% da sua fracção total. A amostra L apresenta maior percentagem em fracção argilosa ($<2 \text{ } \mu\text{m}$), seguindo-se as amostras 10, 19 e por fim a amostra 16 (Fig. 6.4).

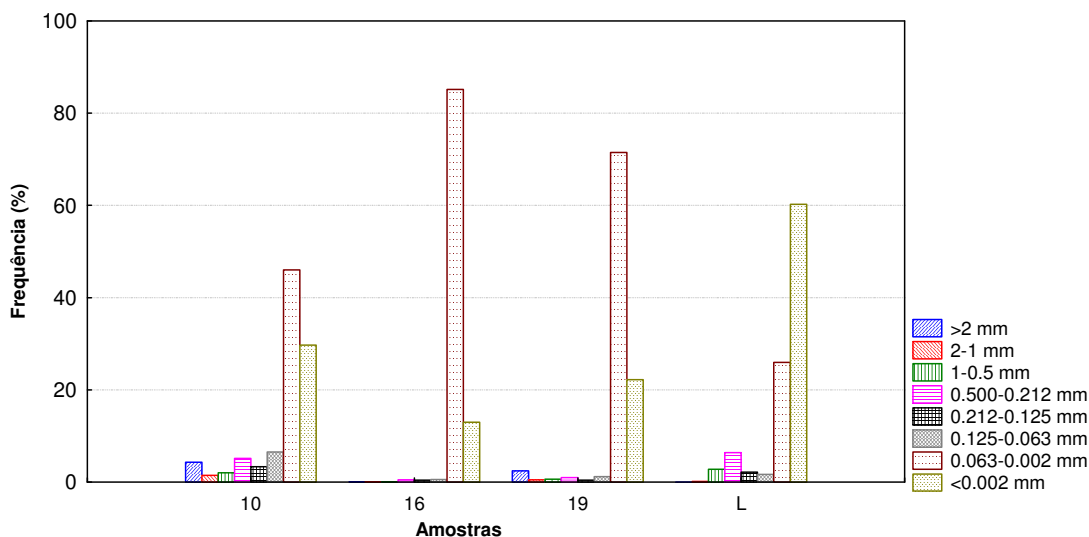


Fig. 6.4 – Rendimento granulométrico (%) das lamas vulcânicas açorianas sujeitas a maturação.

6.3.2.4. Análise Mineralógica

A quantificação relativa da mineralogia efectuada a partir dos difractogramas resultantes da análise de difracção de raios X (Tabela 6.2) indica a presença de quartzo em todas as amostras assim como de alunite e feldspatos, embora a quantidade de cada um destes minerais varie consoante a amostra. Além desta composição mineralógica comum, outras fases mineralógicas foram identificadas: magnetite-maghemite (amostras das séries 10 e L), pirite (amostras das séries 16 e 19), hematite, opala (amostras da série L) e enxofre (amostra da série 19). A caulinite é o principal mineral argiloso presente nas amostras, sendo mais abundante nas amostras da série L. As amostras da série 10 revelam o maior conteúdo em minerais primários e a menor concentração em caulinite.

Tabela 6.2 – Composição mineralógica (%) das amostras vulcânicas iniciais e após maturação.

Amostra	Composição mineralógica (%)													
	Qzo	Alun	F.K.	M-M	Plag	Pirite	Hem.	Opala	S	Caul.	Ilite	Esm.	Ilite/Esm.	Haloi
10i	29	27	14	13	4	-	-	-	-	12	-	-	-	-
10A	25	18	14	12	6	-	-	-	-	25	-	1	-	-
10B	18	18	16	12	14	-	-	-	-	16	-	6	-	1
10C	19	17	16	16	12	-	-	-	-	13	-	2	-	5
10D	17	16	17	10	12	-	-	-	-	15	-	7	-	6
10E	20	17	13	14	11	-	-	-	-	21	-	-	-	3
10F	20	15	21	8	24	-	-	-	-	10	-	-	-	2
16i	4	23	31	-	12	13	-	-	-	16	-	-	-	-
16A	4	23	32	-	7	12	-	-	-	19	-	2	-	-
16B	4	23	28	-	10	12	-	-	-	19	-	3	-	-
16C	3	23	30	-	7	12	-	-	-	22	-	-	-	-
16D	4	23	29	-	9	12	-	-	-	21	-	-	-	-
16E	2	24	32	-	9	12	-	-	-	19	-	-	-	-
16F	4	23	31	-	9	12	-	-	-	17	-	2	-	-
19i	6	29	19	-	7	6	-	-	13	19	-	-	-	-
19A	6	29	19	-	8	6	-	-	10	21	-	-	-	-
19B	6	29	18	-	7	7	-	-	11	23	-	-	-	-
19C	6	29	18	-	8	6	-	-	10	19	-	1	2	-
19D	7	27	18	-	8	5	-	-	12	22	-	-	1	-
19E	7	30	19	-	8	6	-	-	10	21	-	-	-	-
19F	4	21	19	-	22	5	-	-	10	18	1	-	-	-
Li	2	20	4	16	21	-	11	-	-	27	-	-	-	-
LA	2	25	8	12	12	-	8	5	-	28	-	-	-	-
LB	3	34	3	12	3	-	9	9	-	27	-	-	-	-
LC	3	21	6	11	6	-	7	10	-	30	2	-	3	-
LD	2	20	9	11	7	-	9	10	-	32	-	-	-	-
LE	3	28	7	13	3	-	10	6	-	26	4	-	-	-
LF	3	24	4	15	6	-	8	7	-	32	-	-	2	-

Qzo – Quartzo; Alun – Alunite; F.K. – Feldspato K; M-M – Magnetite – Maghemite; Plag – Plagioclase; Hem. – Hematite; Caul. – Caulinite; Esm. – Esmeclite; Haloi – Halosite; i – condição inicial; A, B, C, D, E, F – diferentes condições da experiência identificadas na Fig. 6.3.

Os difractogramas das amostras iniciais resultantes da análise de difracção de raios X dos agregados não orientados assim como os difractogramas dos agregados orientados das amostras 10i e 10D podem ser consultados no Anexo VIII (Figs. A8.1-6). A análise dos difractogramas das amostras 10i e 10D exemplificam o enriquecimento da amostra em esmectite após o processo de maturação. Encontram-se identificados apenas os picos diagnósticos utilizados na semi-quantificação dos minerais.

6.3.2.5. Análise Química

6.3.2.5.1. pH

No decurso do processo de maturação verificou-se um decréscimo de pH para 1.5 das amostras das séries 16 e 19; as amostras das séries 10 e L mantiveram o valor de pH aproximado de 2.0 e cerca de 4.4, respectivamente (Tabela 6.3). A temperatura dos tanques experimentais decresceu dos 22 °C aos 18 °C, valor registado no final do processo.

Tabela 6.3 – Valor de pH medidos no decurso do processo de maturação.

Condições	Amostra	pH			
		21/Nov/08	09/Dez/08	06/Jan/09	20/Jan/09
L+A	10A	2.0	1.8	1.7	1.7
L+E	10B	1.9	1.8	1.6	1.6
LA+A	10C	2.3	2.2	2.1	2.1
LA+E	10D	2.3	2.3	2.1	2.1
E+A	10E	2.3	2.3	2.0	2.0
E+E	10F	2.2	2.3	2.0	2.0
L+A	16A	3.0	2.3	1.7	1.6
L+E	16B	2.9	2.4	1.6	1.6
LA+A	16C	3.0	2.3	1.6	1.5
LA+E	16D	3.0	2.3	1.5	1.5
E+A	16E	3.1	2.5	1.9	1.7
E+E	16F	3.1	2.5	1.9	1.7
L+A	19A	2.3	1.9	1.5	1.5
L+E	19B	2.3	1.9	1.3	1.4
LA+A	19C	2.4	2.2	1.7	1.6
LA+E	19D	2.4	1.9	1.4	1.4
E+A	19E	2.4	2.1	1.6	1.5
E+E	19F	2.4	2.2	1.7	1.6
L+A	LA	3.9	4.2	4.3	4.1
L+E	LB	4.6	4.3	4.2	4.3
LA+A	LC	4.5	4.5	4.5	4.4
LA+E	LD	4.5	4.5	4.7	4.6
E+A	LE	4.5	4.5	4.5	4.4
E+E	LF	4.6	4.5	4.5	4.3

L – Luz natural; LA – Luz artificial; E – Escuro; A – Agitação; E – Estanque.

Tabela 6.4 – Caracterização geoquímica das amostras iniciais e dados analíticos estatísticos das amostras maturadas.

		Amostras 10					Amostras 16					Amostras 19					Amostras L				
		Inicial	Maturadas				Inicial	Maturadas				Inicial	Maturadas				Inicial	Maturadas			
			Min.	Média	Máx.	D.P.		Min.	Média	Máx.	D.P.		Min.	Média	Máx.	D.P.		Min.	Média	Máx.	D.P.
Elementos maiores (%)	SiO ₂	85.81	68.73	71.99	77.23	4.03	47.10	48.36	49.42	50.56	0.84	51.96	50.19	52.09	54.18	1.39	40.69	32.22	37.53	40.68	4.12
	Al ₂ O ₃	4.74	8.72	11.73	14.19	2.46	20.30	19.80	19.98	20.39	0.22	19.29	19.22	20.25	21.50	0.81	29.89	29.78	30.28	30.98	0.55
	Fe ₂ O ₃	0.85	1.57	2.23	2.59	0.51	7.57	5.78	6.21	6.68	0.31	1.59	1.61	1.71	1.89	0.11	12.02	11.28	12	12.68	0.59
	MnO	0.03	0.05	0.06	0.07	0.01	0.05	0.05	0.05	0.06	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.09	0.07	0.077	0.09	0.01
	MgO	0.03	0.13	0.29	0.45	0.13	0.16	0.16	0.21	0.40	0.09	0.05	0.03	0.06	0.10	0.03	0.07	0.06	0.102	0.17	0.04
	CaO	0.13	0.20	0.21	0.22	0.01	0.59	0.57	0.59	0.60	0.01	0.18	0.16	0.18	0.18	0.01	0.02	0.01	0.018	0.03	0.01
	Na ₂ O	0.67	1.07	1.23	1.40	0.14	3.28	3.24	3.35	3.47	0.09	1.85	1.59	1.69	1.77	0.09	1.15	0.85	1.033	1.26	0.17
	K ₂ O	0.83	1.87	2.16	2.39	0.23	4.67	4.62	4.65	4.69	0.03	3.11	2.49	2.70	2.84	0.15	1.15	1.06	1.353	1.88	0.39
	TiO ₂	1.27	1.25	1.27	1.28	0.01	1.94	1.75	1.81	1.85	0.04	1.62	1.47	1.54	1.58	0.04	1.41	1.27	1.533	1.95	0.31
	P ₂ O ₅	0.04	0.08	0.12	0.14	0.03	0.33	0.30	0.31	0.32	0.01	0.24	0.22	0.24	0.25	0.01	0.20	0.2	0.262	0.38	0.09
	S	0.21	0.33	0.47	0.57	0.08	5.02	4.34	4.62	4.94	0.27	5.22	2.91	4.37	5.65	1.21	0.05	0.07	0.09	0.13	0.03
	PR	5.60	7.40	8.72	9.50	0.92	14.00	12.80	13.35	14.30	0.50	20.10	17.50	19.55	22.20	1.89	13.30	13.30	15.82	19.70	3.05
Elementos menores (ppm)	As	6.1	26.0	53.1	73.0	21.20	3.6	3.4	3.7	4.2	0.40	1.1	1.4	1.8	2.1	0.30	1.8	1.9	2.3	2.6	0.30
	Ba	125	20	31	51	14.3	44	47	49	54	2.5	12	14	15	16	0.8	30	19	20	23	1.7
	Cd	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.05	0.3	0.3	0.3	0.4	0.04	0.1	0.1	0.2	0.3	0.06	0.2	<0.1	0.2	0.3	0.08
	Co	0.2	0.1	0.2	0.2	0.05	6.8	5.6	6.0	6.3	0.25	1.3	1.2	1.5	2.0	0.33	0.3	0.3	0.5	0.6	0.14
	Cr	<1	2	3	3	0.4	3	3	3	4	0.5	5	12	15	17	1.9	7	7	11	17	4.6
	Cu	5.4	1.6	2.5	3.5	0.79	10.8	9.9	10.3	11.0	0.50	35.2	27.1	34.1	47.6	9.24	2.4	2.5	3.6	4.1	0.64
	Ga	<1	2	4	6	1.9	4	5	5	5	0.0	9	11	12	13	1.0	19	18	19	20	0.8
	Hg	0.11	0.17	0.22	0.26	0.040	1.31	0.98	1.11	1.23	0.090	1.83	1.41	1.54	1.68	0.100	0.81	0.77	0.86	0.99	0.090
	La	7	17	30	41	10.4	11	12	13	14	0.6	45	35	48	56	10.1	5	3	3	4	0.5
	Mn	16	34	70	102	28.4	45	46	49	52	2.3	5	8	10	12	1.6	370	316	369	429	44.3
	Mo	1.3	1.5	2.2	2.8	0.56	4.7	4.0	4.3	4.9	0.37	2.9	2.8	3.1	3.3	0.22	2.4	2.6	3.3	4.0	0.56
	Ni	1.0	0.8	0.9	1.2	0.16	7.0	7.0	7.5	8.1	0.48	2.4	5.2	6.1	7.5	1.06	0.6	1.0	1.3	1.6	0.22
	Pb	2.4	4.3	6.8	8.5	1.95	9.6	7.8	8.9	10.2	0.88	18.2	14.2	16.9	20.4	2.75	12.5	16.4	31.8	52.9	16.45
	Sb	0.2	0.2	0.2	0.3	0.05	0.6	0.4	0.4	0.5	0.05	0.2	0.2	0.2	0.2	0.00	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.05
	Sc	0.6	0.3	0.5	0.5	0.08	0.6	0.7	0.8	0.8	0.05	0.7	0.5	0.7	0.9	0.14	1.0	1.4	1.7	2.0	0.26
	Sr	1	2	4	5	1.0	27	30	32	35	1.9	6	7	8	9	0.8	9	3	4	7	1.8
	Th	1.1	2.9	5.6	8.0	2.25	6.7	7.0	7.2	7.3	0.12	14.6	16.7	17.3	20.8	1.8	19.1	19.5	20.3	21.4	0.74
	V	<2	2	3	4	1.0	5	6	7	8	0.8	4	4	4	5	0.5	30	40	46	54	5.4
	Zn	1	4	6	7	1.4	17	17	18	20	1.2	5	6	7	9	1.4	52	40	49	56	6.6

6.3.2.5.2. Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras

A análise química das lamas (Tabela 6.4) foi efectuada por espectrometria de fluorescência de raios X e ICP-MS, tal como descrito no *Capítulo 3*. Os dados geoquímicos completos podem ser consultados na Tabela A9 (Anexo IX) e Tabela A10 (Anexo X).

A análise geoquímica revela a existência de ligeiras alterações que se traduzem, na maioria das amostras, num incremento de Al_2O_3 , MgO , As, Cr, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sr, Th, V e Zn. Para os restantes elementos químicos manteve-se o valor inicial ou verificou-se um ligeiro decréscimo com o processo de maturação. O conteúdo das amostras estudadas em elementos químicos considerados tóxicos e perigosos para a saúde humana poderá ser analisado com base em algumas orientações e documentos normativos que, embora sejam destinados a produtos cosméticos e/ou farmacêuticos, podem ser considerados os critérios que mais se aproximam do âmbito da peloterapia. Os limites para os elementos químicos constantes no documento da Health, Canada (2009) para a presença de metais em cosméticos, assim como os limites adoptados pela European Medicines Agency - EMEA (2008) para produtos de uso medicinal podem ser consultados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Limites máximos estabelecidos pela Health, Canada (2009) e European Medicines Agency (2008) para elementos químicos presentes em cosméticos e produtos farmacêuticos, respectivamente.

Elemento químico	Health, Canada	European Medicines Agency
As (ppm)	3	-
Cd (ppm)	3	-
Cr (ppm)	-	25
Cu (ppm)	-	250
Hg (ppm)	3	-
Mo (ppm)	-	25
Mn (ppm)	-	250
Ni (ppm)	-	25
Pb (ppm)	10	-
Sb (ppm)	5	-
V (ppm)	-	25
Zn (ppm)	-	1300

- não estabelecido.

Os elementos Mo, Ni, Cr e V são incluídos na Classe 1, de acordo com as orientações da EMEA (2008), uma vez que são elementos já descritos como carcinogénicos ou possivelmente carcinogénicos ou com outro tipo de toxicidade; a Classe 2 inclui os elementos Cu e Mn, cuja presença deve ser restrita uma vez que, apesar de apresentarem toxicidade, são considerados

menos tóxicos do que os elementos considerados de Classe 1; a Classe 3 inclui os elementos Fe e Zn sem toxicidade atribuída.

Comparando os dados obtidos com os valores de referência apresentados na Tabela 6.5 verifica-se que as amostras revelam adequados conteúdos em Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb e Zn. O limite máximo estipulado para o elemento As é ultrapassado nas amostras das séries 10 e 16, tendo as amostras da série 10 revelado valores mais elevados nos materiais maturados (26 ppm a 73 ppm). Todas as amostras maturadas apresentam adequado conteúdo em Mn e V, com excepção das amostras da série L (> 316 ppm e > 40 ppm, respectivamente). As amostras das séries 19 e L maturadas excedem os teores máximos admitidos para o elemento Pb (> 14.2 ppm e > 16.4 ppm, respectivamente).

6.3.2.5.3. Capacidade de Troca Catiónica (CTC) e Catiões de Troca

Os procedimentos experimentais aplicados na determinação da CTC e de catiões de troca podem ser consultados no *Capítulo 3* da presente tese. As lamas vulcânicas estudadas apresentam valores de CTC entre 4.4 meq/100g e 25.6 meq/100g (Fig. 6.5).

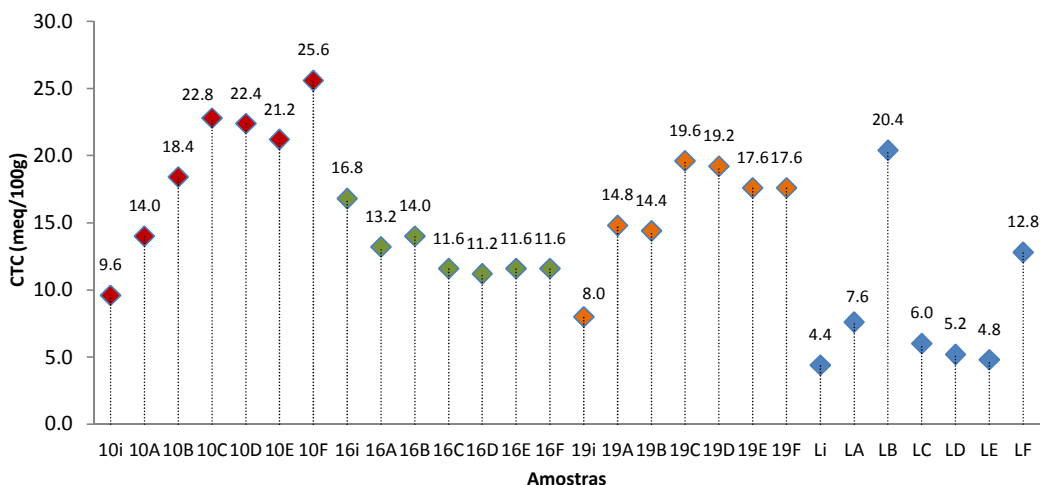


Fig. 6.5 – Capacidade de troca catiónica para as lamas iniciais (i) e após maturação.

Na generalidade, as amostras da série L apresentam um menor valor de CTC. Quando comparados os valores de CTC das amostras iniciais com as amostras após maturação, verifica-se que, com excepção das amostras da série 16, os valores de CTC aumentam com o processo.

Relativamente aos catiões de troca (Fig. 6.6) verifica-se, na generalidade das amostras, uma maior quantidade de troca dos catiões Na, seguindo-se o K ou o Ca e por fim o Mg. Registou-se ainda, na generalidade, um aumento da concentração dos catiões de troca desde a amostra inicial para as amostras maturadas.

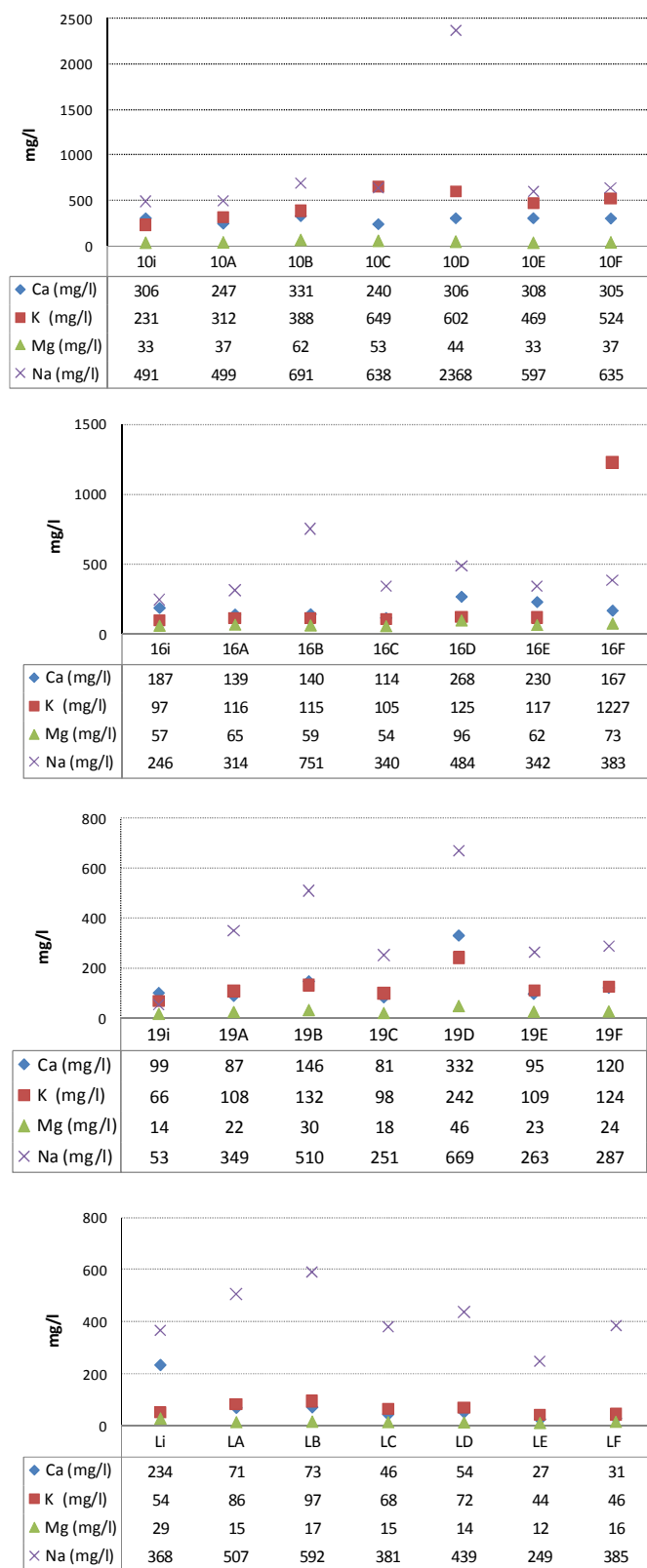


Fig. 6.6 – Valores de catiões de troca (mg.l^{-1}) das amostras vulcânicas iniciais (i) e das amostras após ensaio de maturação.

6.3.2.6. Ensaios Físicos

Os procedimentos adoptados para a determinação da expansibilidade, índice de plasticidade, tempo de arrefecimento e índice de abrasividade podem ser consultados no *Capítulo 3*. Os resultados obtidos nestes ensaios para as amostras iniciais e amostras maturadas são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Resultados de ensaios físicos realizados nas amostras vulcânicas iniciais e após maturação.

AMOSTRAS	ENSAIOS					IA (g/m ²)
	Exp (%)	IP			TA (min)	
		LL (%)	LP (%)	LL-LP		
10i	14.6	77.1	60.1	16.9	10.5	541.6
10A	9.3	80.3	59.2	21.2	16.0	736.4
10B	10.6	73.5	57.4	16.1	13.5	676.7
10C	10.6	82.8	60.4	22.4	15.0	224.3
10D	13.1	91.2	65.9	25.3	16.5	264.9
10E	12.7	82.4	60.5	22.0	10.5	446.6
10F	16.9	89.1	59.3	29.7	15.0	422.3
16i	18.0	44.3	31.7	12.6	17.0	615.7
16A	15.4	44.0	31.6	12.4	15.0	1558.7
16B	14.9	44.8	33.6	11.2	12.5	1061.0
16C	16.7	46.5	34.1	12.5	15.5	1106.9
16D	14.8	43.1	33.7	9.4	18.5	861.6
16E	15.8	47.8	35.5	12.3	18.5	703.0
16F	16.6	48.4	34.7	13.8	17.0	973.1
19i	9.4	63.3	49.0	14.4	17.0	893.1
19A	6.0	59.8	47.9	11.9	14.5	717.4
19B	8.5	53.5	39.0	14.5	15.5	748.9
19C	5.9	61.3	48.1	13.2	18.0	386.9
19D	5.5	60.1	46.0	14.1	14.5	663.0
19E	6.5	66.4	52.9	13.5	15.0	606.6
19F	5.4	65.3	52.2	13.1	18.0	505.6
Li	12.7	96.2	52.0	44.2	19.0	106.2
LA	16.5	131.3	69.9	61.4	15.0	53.1
LB	12.1	107.8	62.7	45.2	15.5	53.4
LC	14.4	118.4	68.1	50.3	16.5	56.7
LD	13.8	104.0	69.9	34.2	17.5	65.1
LE	8.5	124.3	62.8	61.5	20.0	35.1
LF	13.1	127.7	63.2	64.5	15.5	30.2

i – inicial; Exp – Expansibilidade; LL – Limite de Liquidez; LP – Limite de Plasticidade; IP – Índice de Plasticidade; TA – Tempos de arrefecimento; IA – Índice de Abrasividade.

Consultando a Tabela 6.6, verifica-se que as amostras maturadas apresentam, com excepção de algumas amostras da série L maturadas e a amostra 10F, menores valores de expansibilidade comparativamente com a amostra inicial. No entanto, os valores obtidos para o tempo de arrefecimento foram superiores para as amostras da série 10 maturadas e algumas amostras da série 16 após maturação. Com excepção das amostras da série 16 e as amostras 10A e 10B, verificou-se um decréscimo do índice de abrasividade após maturação na generalidade dos restantes materiais.

No que concerne ao índice de plasticidade, não se verificaram grandes alterações após maturação, com excepção das amostras das séries 10 e L que registam, na generalidade, um incremento dos valores desse índice. De acordo com o diagrama de Casagrande, as amostras maturadas estudadas apresentam uma alta plasticidade ($LL > 50\%$), com excepção das amostras da série 16 cujos valores variaram entre 43 % e 48 %. Atendendo à classificação de solos estabelecida por Jenkins (Gomes, 2002), todas as amostras maturadas são consideradas plásticas uma vez que apresentam valores de $LP > 15\%$, sendo as amostras das séries 10 e L as mais plásticas (valores de LP mais elevados). De acordo com a classificação do índice de plasticidade estabelecida por Atterberg, as amostras das séries 16 e 19 apresentam características medianamente plásticas ($7 < IP < 15$) e as amostras das séries 10 e L são consideradas altamente plásticas ($IP > 15$).

Na Tabela 6.7 são apresentados os resultados de alguns ensaios físicos e químicos das amostras vulcânicas. A tabela resumo permite aferir as principais diferenças entre as amostras iniciais e as amostras maturadas.

Tabela 6.7 – Comparação entre as amostras iniciais e as amostras maturadas no que respeita algumas propriedades físicas e químicas.

		pH	CTC (meq/100g)	CT (mg.l ⁻¹)				Ensaio Físicos			
				Ca	K	Mg	Na	Exp (%)	IP	TA (min)	IA (g/m ²)
Amostras 10	Inicial	1.7	9.6	306.0	231.0	33.0	491.0	14.6	16.9	10.5	541.6
	Mínimo	1.6	14.0	240.0	312.0	33.0	499.0	9.3	16.1	10.5	224.3
	Média	1.9≈	20.7↗	289.5↘	490.7↗	44.3↗	904.7↗	12.2↘	22.8↗	14.4↗	461.9↘
	Máximo	2.1	25.6	331.0	649.0	62.0	2368.0	16.9	29.7	16.5	736.4
	D.P.	0.2	4.0	37.0	127.7	11.2	719.7	2.7	4.5	2.2	209.1
Amostras 16	Inicial	1.9	16.8	187.0	97.0	57.0	246.0	18.0	12.6	17.0	615.7
	Mínimo	1.5	11.2	114.0	105.0	54.0	314.0	14.8	9.4	12.5	703.0
	Média	1.6≈	12.2↘	176.3↘	300.8↗	68.2↗	435.7↗	15.7↘	11.9↘	16.2↘	1044.1↗
	Máximo	1.7	14.0	268.0	1227.0	96.0	751.0	16.7	13.8	18.5	1558.7
	D.P.	0.1	1.1	59.9	453.8	15.0	165.7	0.8	1.5	2.3	291.1
Amostras 19	Inicial	1.8	8.0	99.0	66.0	14.0	53.0	9.4	14.4	17.0	893.1
	Mínimo	1.4	14.4	81.0	98.0	18.0	251.0	5.4	11.9	14.5	386.9
	Média	1.5≈	17.2↗	143.5↗	135.5↗	27.2↗	388.2↗	6.3↘	13.4↘	15.9↘	604.7↘
	Máximo	1.6	19.6	332.0	242.0	46.0	669.0	8.5	14.5	18.0	748.9
	D.P.	0.1	2.2	95.4	53.6	10.0	167.3	1.1	0.9	1.7	137.2
Amostras L	Inicial	7.5	4.4	234.0	54.0	29.0	368.0	12.7	44.2	19.0	106.2
	Mínimo	4.1	4.8	27.0	44.0	12.0	249.0	8.5	34.2	15.0	30.2
	Média	4.4↘	9.5↗	50.3↘	68.8↗	14.8↘	425.5↗	13.1≈	52.9↗	16.7↘	48.9↘
	Máximo	4.6	20.4	73.0	97.0	17.0	592.0	16.5	64.5	20.0	65.1
	D.P.	0.2	6.1	19.4	21.2	1.7	117.7	2.7	11.8	1.9	13.4

D.P. – Desvio Padrão; CTC – Capacidade de Troca Catiônica; CT – Catiões de Troca; Exp – Expansibilidade; IP – Índice de Plasticidade; TA – Tempos de Arrefecimento; IA – Índice de Abrasividade; ↗ (aumento), ↘ (decréscimo), ≈ (semelhança) do valor médio exibido pelas amostras maturadas quando comparadas com a amostra inicial.

6.3.2.7. Identificação e Quantificação Relativa de Diatomáceas

O método aplicado para a identificação e quantificação relativa de diatomáceas está concordante com os procedimentos apresentados no Capítulo 3. Os resultados da identificação e quantificação relativa dos géneros das diatomáceas dominantes nos diversos tanques são apresentados na Tabela 6.8. A listagem completa dos taxa identificados nas amostras, assim como a sua quantificação relativa, podem ser consultados na Tabela A11 (Anexo XI).

Tabela 6.8 – Comunidade diatomológica das lamas vulcânicas antes e após a maturação.

PRINCIPAIS GÉNEROS	LAMAS VULCÂNICAS										
	10i	10D	16i	16B	16D	19i	19B	19D	Li	LB	LD
<i>Nitzschia</i> sp. Hassal	◇◇	◆◆◆	◆◆◆	◆◆◆	◆◆◆	◆	◆◆	◇◇	◇◇	◇◇	◆◆
<i>Pinnularia</i> sp. Ehrenberg	◆◆	-	-	◇	◇	◆	◆	◆◆	◇	◇	◇
<i>Achnanthes</i> sp. Bory	◇	◇	-	◇	-	◇	◇	-	◇	-	-
<i>Aulacoseira</i> sp. Thwaites	◇	◇	-	◇	◇	-	-	-	-	-	-
<i>Eunotia</i> sp. Ehrenberg	-	◇	-	◇	-	◇	◇	◇	◆	◇◇	◇◇
<i>Navicula</i> sp. Bory	◇	◇	-	◇	-	◇◇	◇	◇◇	◆	◆◆	◆
<i>Fragilaria</i> sp. Lyngbye	◇	◇	-	-	-	◇	◇	◇	-	-	-
<i>Frustulia</i> sp. Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	-	-	◇◇	-	-
<i>Gomphonema</i> sp. Ehrenberg	◇◇	◇	-	-	-	-	◇	-	-	-	-

i - inóculo; ◇ <5%; ◇◇ 5-20%; ◆ 20-50%; ◆◆ 50-85%; ◆◆◆ >85%; B – Condição de Luz natural sem agitação; D – Condição de luz artificial sem agitação.

Apesar das diferenças entre a composição biológica dos inóculos, verificou-se, no final da maturação, uma dominância das diatomáceas do género *Nitzschia* na maioria das lamas expostas à luz e sem agitação. Este dado sugere que as diatomáceas deste género revelam maiores capacidades de adaptação e crescimento nestes micro-ambientes. Das observações realizadas no material *in vivo* após maturação salientam-se as amostras 16B e 16D pela vitalidade exibida pelas diatomáceas.

Além dos géneros dominantes *Nitzschia* Hassal e *Pinnularia* Ehrenberg, verificou-se ainda a existência de espécies pertencentes aos géneros *Achnanthes* Bory, *Aulacoseira* Thwaites, *Eunotia* Ehrenberg, *Navicula* Bory, *Fragilaria* Lyngbye, *Frustulia* Rabenhorst e *Gomphonema* Ehrenberg.

Os géneros *Nitzschia* e *Pinnularia* são os mais representativos dos 24 géneros identificados nas amostras, contribuindo com uma elevada abundância relativa. *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor*, *Eunotia* cf. *intermédia*, *Navicula* cf. *bremensis*, *N. mediocris*, *Nitzschia* *palea*, *Pinnularia* *acoricola* e *P. subcapitata* foram detectados com mais de 20% da abundância relativa da amostra.

Os dados diatomológicos foram submetidos a Análise Canónica de Correspondências efectuada recorrendo ao programa CANOCO – CANOnical Community Ordination, versão 4.5. A matriz de

dados original incluiu 44 espécies (cujo valor de abundância relativa é superior a 1%) e 12 variáveis ambientais (temperatura, pH, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ e P₂O₅). Aplicou-se a opção “selecção progressiva das variáveis ambientais” e o significado estatístico do efeito de cada variável seleccionada foi testada por um teste de permutação de Monte Carlo com 499 permutações. Apenas as variáveis ambientais significativas ($P \leq 0.05$) foram consideradas para a subsequente análise. Efectuou-se então uma nova ACC sendo a matriz de dados constituída por 44 espécies e as variáveis ambientais anteriormente seleccionadas como significantes (SiO₂, Fe₂O₃ e K₂O). A variância total dos dados das espécies, ou inércia total, é 2.355 (Tabela 6.9).

Tabela 6.9 – Resultados da ACC após selecção progressiva das variáveis ambientais para a comunidade diatomológica com abundância relativa > 1% presente nas amostras vulcânicas iniciais e após maturação.

	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4	Inércia
Valores próprios (λ)	0.774	0.356	0.319	0.232	2.355
Correlações espécies-ambiente	0.991	0.912	0.979	0.000	
% da variância cumulativa :					
dos dados das espécies	32.9	48.0	61.6	71.4	
da relação espécies-ambiente	53.4	78.0	100.0	0.0	
Soma de todos os valores próprios não canónicos					2.355
Soma de todos os valores próprios canónicos					1.450

Da variância total, 62% (1.450) é explicada pelos parâmetros ambientais. Os dois primeiros eixos explicam 48% da variação total dos dados diatomológicos e 78% da variância explicada pelas variáveis ambientais. Atendendo à importância do eixo na explicação da variação dos dados das espécies face às variáveis ambientais, ou seja, o valor próprio (*eigenvalue*) de cada eixo, registaram-se os valores 0.774, 0.356 e 0.319 (eixos 1, 2 e 3, respectivamente). As correlações espécies-ambiente variam entre 0.991 (1º eixo) e 0.979 (3º eixo), medindo a associação entre espécies e parâmetros ambientais.

O gráfico de ordenação das amostras, variáveis ambientais e dados diatomológicos respeitante aos dois primeiros eixos canónicos está representado na Fig. 6.7. Por análise do diagrama de dispersão verifica-se uma forte correlação positiva do eixo 1 com o Fe₂O₃ e uma relação do eixo 2 com o K₂O. As amostras da série L estão discriminadas em dois quadrantes revelando o seu elevado conteúdo em Fe₂O₃; LB tem um valor mais elevado de K₂O, apresenta uma correlação positiva com este elemento e fica posicionado no quadrante 1; e LD apresenta um valor mais elevado de SiO₂, posicionando-se no quadrante 4. As amostras das séries 10 e 19 são projectadas no quadrante 3, reflectindo o seu conteúdo em SiO₂ e as amostras da série 16 encontra-se discriminada no quadrante 2, revelando o seu conteúdo mais elevado em K₂O. As espécies,

6.3.2.7.1. Taxa Dominantes

A comunidade de microalgas que se desenvolveu durante o processo foi dominada por Chlorophyceae (essencialmente *Chlorella* cf. *vulgaris*) e Bacillariophyceae (diatomáceas, principalmente, do género *Nitzschia*). Apesar das diferenças entre a composição biológica dos inóculos, verificou-se, no final da maturação, uma dominância das diatomáceas do género *Nitzschia* e em particular da espécie *Nitzschia* cf. *thermalis* var *minor* na maioria das lamas expostas à luz e sem agitação (Figs. 6.8, 6.9 e 6.10). Este dado sugere que as diatomáceas deste género revelam maiores capacidades de adaptação e crescimento neste ambiente. Estes organismos possuem mobilidade dada a presença de rafe do tipo canal rafeano, que é mais eficaz na transposição de obstáculos (sedimento de maior granulometria) do que outras diatomáceas com outro tipo de rafe e têm sido referidos como colonizadores de ambientes com baixo pH (Gross, 2000; Tolomio et al., 2002, 2004; Hobbs et al., 2009) e também como produtores de SGLs, substâncias com propriedades anti-inflamatórias (Ishizuka, 1997; Luescher-Mattli, 2003).



Fig. 6.8 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* (Hust.) presente na amostra 10 D, em preparação extemporânea.

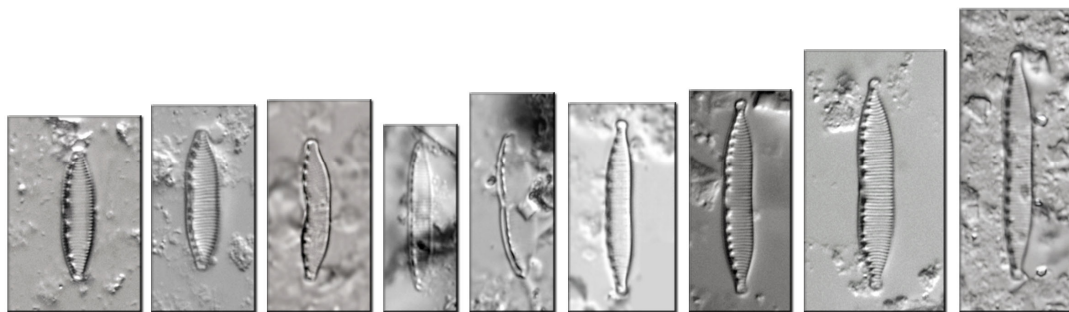


Fig. 6.9 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação definitiva de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* presente na amostra 16i. Escala = 10 µm.

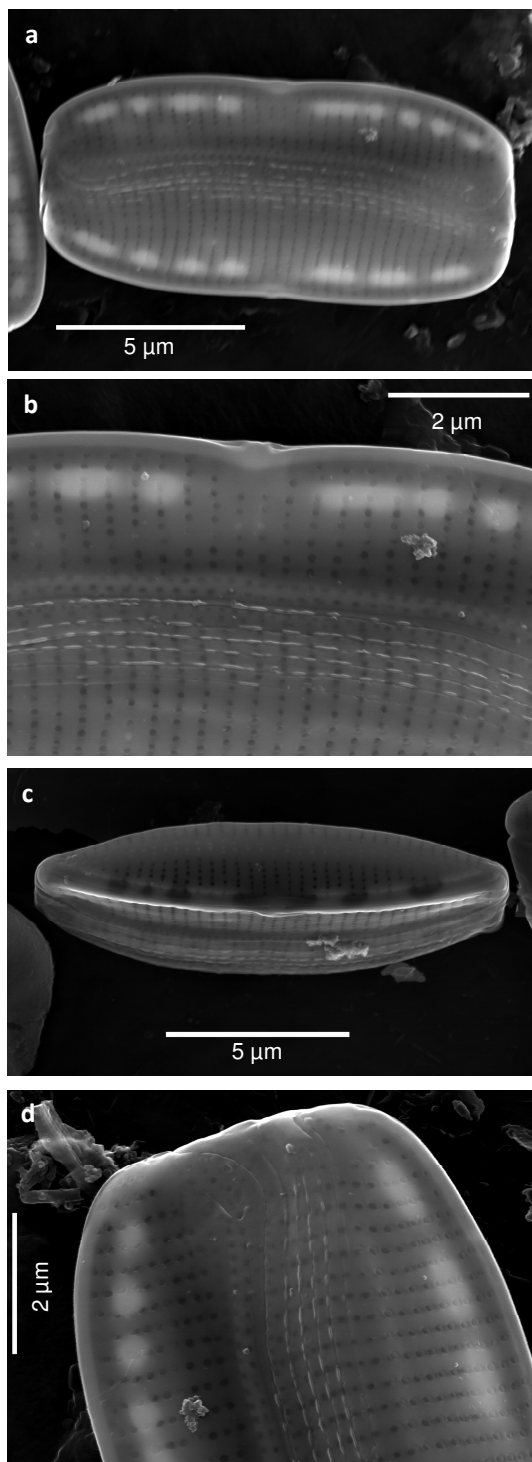


Fig. 6.10 a) - d) - Fotografias em Microscopia Electrónica de Varrimento (Hitachi, S4100) da estrutura externa de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* presente na amostra 16i. a) e c) Vista externa do espécime completo. Visualização da valva e zona conectiva. b) Vista conectiva da zona central, ligeiramente desviada. Poros valvares dispostos em estrias uniseriadas. d) Detalhe da estrutura externa da zona apical da frústula.

A correcta identificação e caracterização ecológica da espécie dominante são essenciais para que estudos subsequentes (como por exemplo na detecção, identificação e caracterização química dos SGLs produzidos) partam de uma base científica sólida e segura. Devido à dominância nas lamas em maturação, os espécimes identificados como *Nitzschia cf. thermalis* var. *minor* nas amostras maturadas foram comparados com os taxa *N. thermalis* var. *minor* Hilse, *N. hamburugiensis* Lange-Bertalot, *N. umbonata* (Ehrenberg) Lange-Bertalot e *N. hantzschiana* Rabenhorst. A comparação entre as características exibidas pelos referidos taxa é apresentada na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Descrição dos espécimes pertencentes às espécies *Nitzschia thermalis* var. *minor* Hilse, *N. hamburugiensis* Lange-Bertalot, *N. umbonata* (Ehrenberg) Lange-Bertalot e *N. hantzschiana* Rabenhorst e comparação com as características exibidas pelos espécimes identificados nas lamas vulcânicas açorianas após maturação.

Características	<i>Nitzschia cf. thermalis</i> var. <i>minor</i> ^a	<i>N. hamburugiensis</i> ^b	<i>N. umbonata</i> ^b	<i>N. thermalis</i> var. <i>minor</i> ^c	<i>N. hantzschiana</i> ^b	<i>N. cf. thermalis</i> var. <i>minor</i> ^d
Comprimento (µm)	15-28	32-52	22-125	30-70	8-50	10-23
Largura (µm)	2-4	5-6	6-9	n.d.	3-4(5)	2-4
Nº Estrias/10µm	23-27	34-40	24-30	35	20-26	28-31
Nº Fíbulas/10 µm	8-10	9-15	7-10	n.d.	7-12.5	6-12
Caracterização das fíbulas	0.5- 1 µm	Irregulares e largamente espaçadas	Curtas, estreitas e regularmente espaçadas, convergência de 2 a 3 estrias	Regularmente espaçadas	Regularmente espaçadas	Curtas e irregularmente espaçadas
Zona Central	Com estreitamento	Com estreitamento	Com ligeiro estreitamento	n.d.	Com ligeiro estreitamento	Com estreitamento
Habitat	Fontes termais	Circumneutro; águas não poluídas	Fontes termais; águas eutróficas; drenagem de minas	n.d.	n.d.	Fontes termais com baixo valor de pH (2)

a. Descrição dos espécimes da nascente Beowulf, Parque Yellowstone, USA. (Hobbs et al., 2008)

b. Krammer & Lange-Bertalot (1988)

c. Hustedt (1930)

d. Descrição dos espécimes de São Miguel, Açores, Portugal

n.d. – não descrito

Nitzschia cf. thermalis var. *minor* revela maiores similaridades com os espécimes apresentados por Hobbs (2008) da nascente Beowulf, Parque Yellowstone, USA (pH<3; temperatura >50°C). Quando comparados os espécimes obtidos nas amostras maturadas com *Nitzschia thermalis* var. *minor* Hilse constata-se que os espécimes encontrados nas amostras vulcânicas diferem deste taxon por apresentarem dimensões inferiores e fíbulas irregularmente espaçadas. São ainda as

dimensões e/ou tipo e disposição das fíbulas que diferenciam os espécimes das lamas vulcânicas de *N. hamburghensis* Lange-Bertalot, *N. umbonata* (Ehrenberg) Lange-Bertalot e *N. hantzschiana* Rabenhorst. Após a comparação da espécie dominante neste estudo de maturação das lamas com os taxa mais similares, verificou-se que aquele difere dos restantes. Por estes factos, considera-se a possibilidade dos espécimes colonizadores das lamas vulcânicas em maturação constituírem uma espécie nova para a ciência, necessitando, por conseguinte, de aprofundamento do estudo taxonómico e das características de auto-ecologia dos mesmos.

6.3.2.8. Análise Bacteriológica

6.3.2.8.1. Coliformes Totais

A Fig. 6.11 permite visualizar a evolução do número de coliformes totais ao longo do processo de maturação. A metodologia associada à determinação de coliformes totais pode ser consultada no Capítulo 3. A base de dados da análise bacteriológica (coliformes totais e microrganismos cultiváveis) é apresentada na Tabela A12 (Anexo XII).

Da análise do gráfico, verifica-se um comportamento distinto das amostras da ilha de São Miguel, cujo teor em coliformes diminuiu do início do processo para o final, em relação à amostra da ilha Terceira, a qual apresentou um crescimento acentuado deste tipo de microrganismos ao longo do processo.

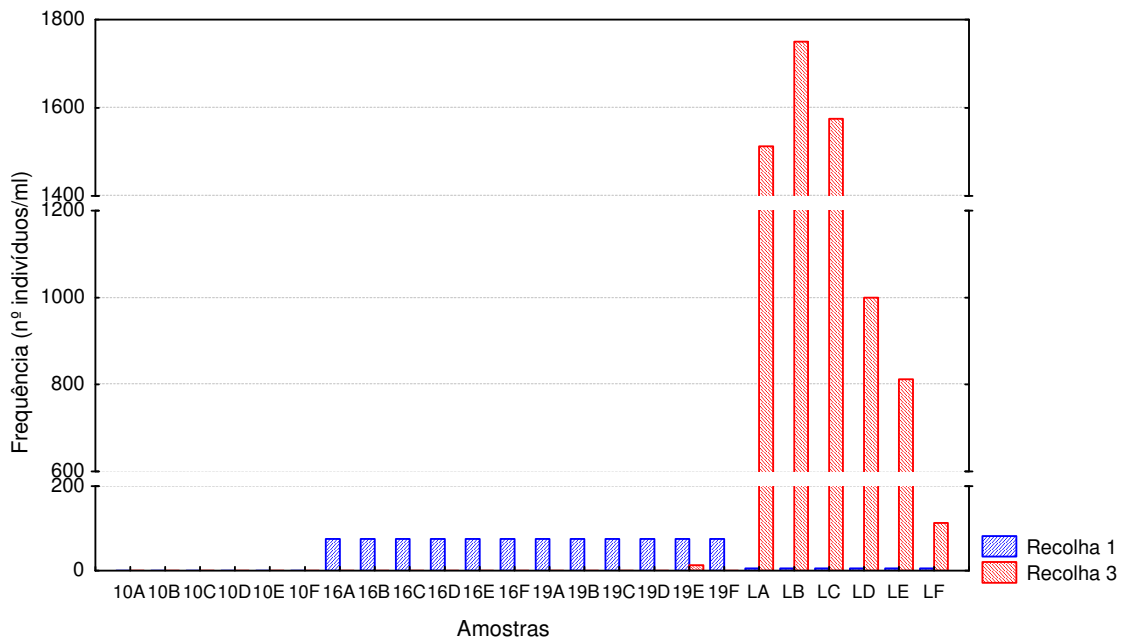


Fig. 6.11 – Teor em coliformes totais nas amostras no início do período de maturação (1ª recolha) e no final do processo (3ª recolha).

6.3.2.8.2. Microrganismos Cultiváveis a 22 °C e a 37 °C

Os resultados da contagem de microrganismos cultiváveis (Figs. 6.12 e 6.13) permitem agrupar as quatro lamas submetidas a maturação em dois grupos diferentes de acordo com a sua resposta ao processo de mistura. Um grupo formado pelas amostras das séries 10, 16 e 19 que apresentou uma evolução bacteriana semelhante e um outro grupo formado somente pelas amostras da série L com desenvolvimento bacteriano diferente das demais amostras.

No que respeita ao teor em microrganismos cultiváveis a 37 °C e a 22 °C, as amostras da série L revelam um maior conteúdo quando comparada com as restantes amostras.

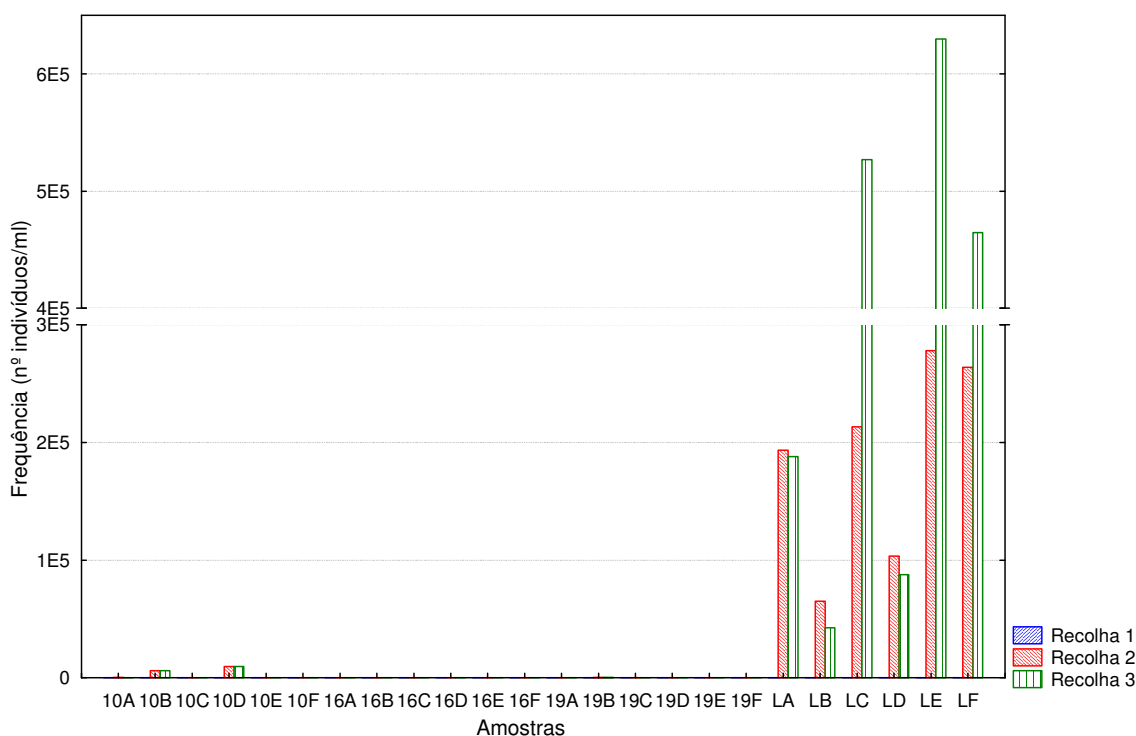


Fig. 6.12 – Quantificação de microrganismos totais a 37 °C nas amostras vulcânicas no início (1ª recolha), meio (2ª recolha) e final (3ª recolha) do processo de maturação.

Para o crescimento de microrganismos a 22 °C (Fig. 6.13) registou-se um comportamento semelhante. As amostras da série L submetidas a condições de agitação periódica revelaram um crescimento acentuado de microrganismos viáveis. No grupo das amostras de São Miguel, verificou-se, na generalidade, um crescimento mais elevado de microrganismos a 22 °C, quando comparado com o registado para o desenvolvimento de microrganismos a 37 °C, especialmente quando submetidas a luz e sem agitação. Exceptuando a amostra 16E, as restantes amostras de

São Miguel revelaram um decréscimo do número de microrganismos cultiváveis a 22 °C da recolha efectuada a meio a recolha levada a cabo no final do processo de maturação.

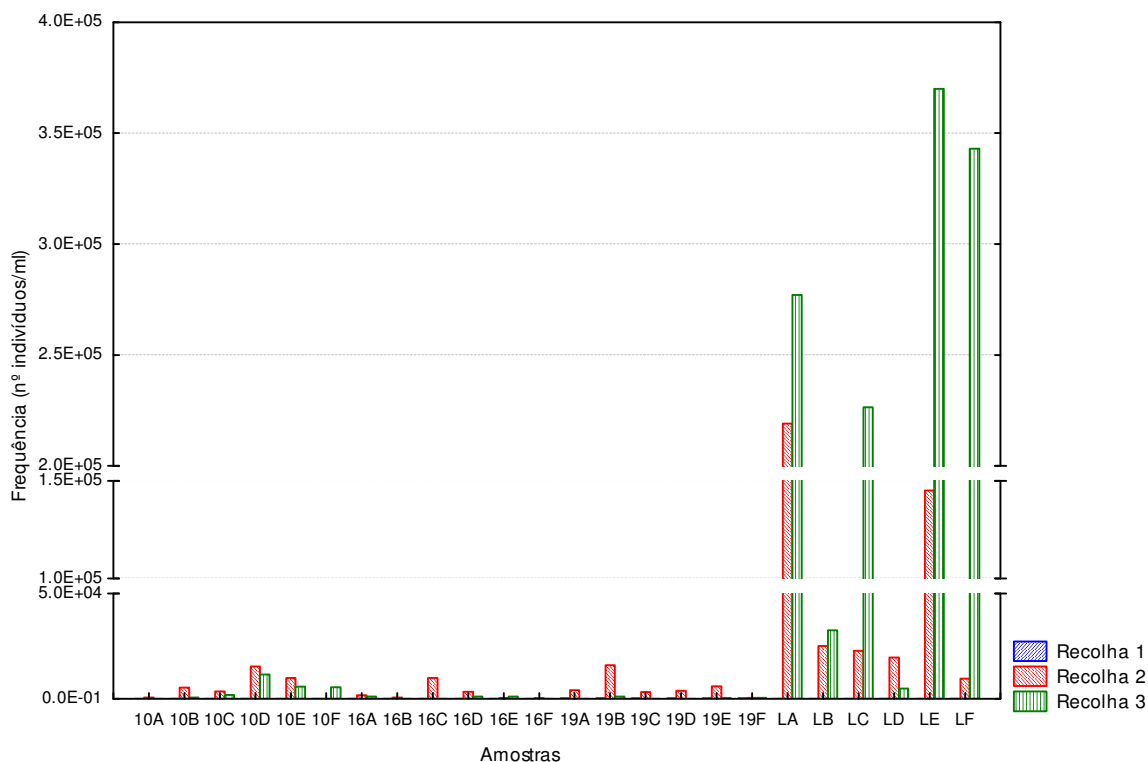


Fig. 6.13 – Quantificação de microrganismos totais a 22 °C nas amostras vulcânicas no início (1ª recolha), meio (2ª recolha) e final (3ª recolha) do processo de maturação.

6.3.3. Discussão de Resultados e Conclusões

As condições de maturação definidas para o presente estudo basearam-se em trabalhos da especialidade. O factor temperatura foi mantido constante durante o processo, com valores aproximados aos diurnos e nocturnos que se costumam verificar em São Miguel. O tempo de maturação definido foi de 60 dias, uma vez que se considerou ser um período de contacto com a água mineral suficiente atendendo ao facto das lamas estarem em contínua ebulição *in situ* e por conseguinte, provavelmente, maduras no que à mineralogia dizia respeito. Outros factores como a agitação e condições de luminosidade foram testados no sentido de tentar estabelecer as condições mais favoráveis à maturação de lamas açorianas numa fase subsequente.

As lamas iniciais apresentam um conteúdo superior a 75 % de fracção fina e a água mineral tem um carácter bicarbonatado-sódico. As amostras iniciais e respectivos inóculos revelaram valores de pH e de temperatura distintos. Os inóculos apresentaram valores de pH semelhantes ao das

respectivas lamas à excepção das amostras da série 10, uma vez que este inóculo foi colhido na nascente termal mais próxima do local. No que respeita à temperatura, foram obtidos valores mais baixos para os inóculos, o que pode ser explicado pelo facto deste ter sido colhido nos bordos das caldeiras onde, naturalmente, são exibidas temperaturas mais baixas. O efeito da diferença de temperatura entre lama e inóculo não interferiu no ensaio dado que no início da maturação tanto a lama como o inóculo se encontravam à mesma temperatura (cerca dos 20 °C). A Tabela 6.11 apresenta resumidamente as características dos materiais maturados e de algumas amostras que poderão ser consideradas de referência: amostras comerciais e de pelóides em comercialização, estudadas na presente investigação, e de alguns pelóides usados internacionalmente, cujas características foram recolhidas de bibliografia da especialidade. São apresentados dados relativos à composição mineralógica (fases minerais superiores a 10 % da mineralogia total, quando tal é fornecido), composição química (elementos maiores, menores e terras raras) e resultados de outros ensaios complementares. Os dados apresentados para as amostras maturadas referem-se aos valores médios obtidos no presente estudo. Com excepção do conteúdo mais baixo em CaO e MgO, e o enriquecimento em S e P₂O₅, a composição química das amostras açorianas maturadas estão concordantes com a composição das amostras de referência relativamente aos elementos maiores. No que respeita aos elementos traço, as lamas apresentam valores condizentes com as amostras de referência. No entanto, algumas observações podem ser formuladas a partir dos dados obtidos: os pelóides açorianos revelam maior conteúdo em Ga, Hg (amostras das séries 16 e 19), La (amostras das séries 10 e 19), Mo e Th (amostras da série L) e menor conteúdo em Sr; as amostras provenientes de São Miguel apresentam menores teores em Mn, Sc, Sr, Zn e V e todas as amostras maturadas revelam menores teores em Ni do que os pelóides de referência. Os pelóides das séries 10 e 16 revelam, exceptuando o conteúdo em As, adequada composição em elementos considerados tóxicos/perigosos. As amostras maturadas apresentam um conteúdo em As superior a 3 ppm [valor máximo admitido pela Health, Canada (2009)], pelo que estudos de biodisponibilidade seriam adequados para averiguação da sua toxicidade e disponibilidade para ser assimilado pelo organismo. De salientar o conteúdo das amostras em enxofre que, no contexto da peloterapia, assume especial importância pelos seus efeitos regeneradores e analgésicos (Bender et al., 2005). A capacidade de troca de catiões com o meio envolvente está dependente do conteúdo em matéria orgânica, que poderá ser depreendida pelo valor de perda ao rubro das amostras e do tamanho médio das partículas, entre outros factores. Estes factos poderão justificar os valores de

Tabela 6.11 – Comparação entre os resultados obtidos no primeiro ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas).

		AMOSTRAS MATURADAS (1ºENSAIO)				AMOSTRAS COMERCIAIS ANALISADAS					PELÓIDES EM USO EM SPAS ITALIANOS			PELÓIDES EM USO EM SPAS ESPANHÓIS ^(d)										
		10	16	19	L	Mín.	Máx.	C2	C17	C18	C19	Benet (a)	Calda (b)	Capp (c)	Archena	Arnedillo	Caldas de Boi	El Raposo	Lo Pagán					
FASES MINERAIS (MAIS DE 10%)	Quartzo	*	*	*	*	*		*(12%)	*(14%)	*(29%)	*(36%)	*	*(27%)	*(21%)	*(10%)					*(10%)	*(10%)	*(9%)		
	Feldspatos	*	*	*	*	*							*	*(10%)	*(11%)									
	Alunite	*	*	*	*																			
	Pirite		*	*																				
	M-M	*			*																			
	Hematite				*																			
	Calcite			*		*		*(28%)	*(13%)	*(13%)		*(17%)	*(23%)	*(30%)					*(15%)	*(20%)	*(40%)			
	Dolomite					*																		
	Opala				*																			
	Zeólitos												*											
	S			*																				
	Ilite					*		*(11%)					*(28%)	*(19%)	*(32%)					*(17%)	*(19%)	*(35%)		
	Caulinite	*	*	*	*	*		*(51%)	*(11%)															
	Esmectite							*(22%)	*(20%)	*(25%)	*(11%)	*				*	*(23%)	*(21%)	*(45%)					
	Haloisite												*(17%)											
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SiO ₂ (%)	71.99	49.42	52.09	37.53	8.32	62.63	34.06	51.44	62.61	62.63	58.93	52.02	44.14	51.12	39.35	19.38	39.73	18.41					
	Al ₂ O ₃ (%)	11.73	19.98	20.25	30.28	2.94	36.59	12.80	17.31	15.76	15.77	18.00	13.78	11.93	5.25	12.24	3.85	10.08	3.58					
	Fe ₂ O ₃ (%)	2.23	6.21	1.71	12.00	0.83	6.66	6.21	6.66	5.45	5.41	4.43	5.78	5.27	1.70	5.24	1.88	4.49	1.72					
	MnO (%)	0.06	0.05	0.02	0.08	<LD	0.20	0.03	0.20	0.07	0.07	0.09	0.08	0.07	0.03	0.61	0.03	0.06	0.02					
	MgO (%)	0.29	0.21	0.06	0.10	0.37	5.48	0.44	2.28	1.03	1.03	2.41	2.66	2.81	22.35	1.35	0.98	1.25	4.06					
	CaO (%)	0.21	0.59	0.18	0.02	0.03	29.24	0.30	7.54	3.88	3.84	3.37	9.40	13.89	2.27	18.19	17.56	18.30	26.48					
	Na ₂ O (%)	1.23	3.35	1.69	1.03	<LD	11.37	1.09	0.76	0.15	0.23	0.99	0.83	0.66	1.86	0.58	0.30	0.32	4.34					
	K ₂ O (%)	2.16	4.65	2.70	1.35	0.21	4.11	0.61	2.38	3.23	3.20	1.65	2.22	2.03	1.07	2.57	0.57	1.52	1.10					
	TiO ₂ (%)	1.27	1.81	1.54	1.53	0.12	1.25	0.61	0.75	0.76	0.76	0.54	0.65	0.58	0.32	0.44	0.26	0.55	0.22					
	P ₂ O ₅ (%)	0.12	0.31	0.24	0.26	0.02	0.36	0.12	0.14	0.13	0.13	0.06	0.14	0.15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
	PR (%)	8.72	13.35	19.55	15.82	6.9	62.3	36.27	10.56	6.93	6.93	9.50	12.47	18.48	13.95	19.29	53.84	23.60	37.66					
	SO ₃ (%)	0.47	4.62	4.37	0.09	<LD	7.48	7.48	1.26	0.25	0.25	n.a.	0.19	n.a.	0.07	0.06	1.30	0.10	2.37					
	As (ppm)	53.1	3.7	1.8	2.3	<0.5	21.8	3.5	6.5	16.6	21.2	n.a.	4.0	3.4	16.6	29.6	4.4	8.0	6.4					
	B (ppm)	<20	<20	<20	<20	<20	39	<LD	39	<LD	<LD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
	Ba (ppm)	31.2	49.2	14.5	20.0	6	208	33	170	171	208	n.a.	n.a.	n.a.	147.7	799.0	204.5	587.9	159.2					
Cd (ppm)	0.13	0.32	0.2	0.18	<0.1	0.8	0.1	<0.1	0.2	0.1	n.a.	0.5	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.						

Min. – Valor Mínimo; Máx. – Valor Máximo; PR – Perda ao Rubro; LD – Limite de Detecção; n.a. – não apresentado; ^(a) Pelóides do spa de Benetutti (Norte Sardenha) (Cara et al., 2000), ^(b) Pelóides do Spa de Calda (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998), ^(c) Pelóides do Spa de Cappetta (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998); ^(d) Carretero et al., 2010.

Tabela 6.11 (continuação) – Comparação entre os resultados obtidos no primeiro ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas).

		AMOSTRAS MATURADAS (1ºENSAIO)				AMOSTRAS COMERCIAIS ANALISADAS					PELÓIDES EM USO EM SPAS ITALIANOS			PELÓIDES EM USO EM SPAS ESPANHÓIS ^(d)					
		10	16	19	L	Mín.	Máx.	C2	C17	C18	C19	Benet (a)	Calda (b)	Capp (c)	Archena	Arnedillo	Caldas de Boi	El Raposo	Lo Pagán
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	Co (ppm)	0.2	6.0	1.5	0.5	0.1	15.0	11.2	15.2	10.9	13.6	n.a.	n.a.	n.a.	5.1	16.8	5.7	14.6	4.0
	Cr (ppm)	2.8	3.3	14.5	11.2	<1	33	7	30	28	33	n.a.	n.a.	n.a.	14.6	68.2	50.5	65.4	42.3
	Cu (ppm)	2.5	10.3	34.1	3.6	1.1	240.8	22.3	41.6	24.2	28.1	n.a.	27.0	24.0	11.5	52.3	14.5	29.2	24.7
	Ga (ppm)	4.3	5.0	12.2	18.7	<1	9	2	9	7	9	n.a.	n.a.	n.a.	6.9	16.3	6.9	12.8	5.9
	Hg (ppm)	0.22	1.11	1.54	0.86	<0.01	0.93	0.93	0.12	0.09	0.05	n.a.	0.05	<0.02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	La (ppm)	29.5	13.0	47.8	3.3	<1	24	9	24	21	24	n.a.	n.a.	n.a.	15.9	43.1	14.9	37.9	17.8
	Mo (ppm)	2.2	4.3	3.1	3.3	<0.1	1.5	1.2	1.1	1.5	1.5	n.a.	n.a.	n.a.	<LD	2.9	4.4	<LD	3.1
	Ni (ppm)	0.9	7.5	6.1	1.3	0.3	32.0	12.7	32.0	25.4	31.4	n.a.	58.0	67.0	3.4	50.8	21.1	35.1	20.0
	Pb (ppm)	6.8	8.9	16.9	31.8	1.8	74.7	13.5	11.1	20.1	28.6	n.a.	14.0	8.5	10.9	37.0	24.6	33.3	37.5
	Sb (ppm)	0.2	0.4	0.2	0.1	<0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5	n.a.	n.a.	<0.05	<LD	4.3	<LD	2.5	2.8
	Sc (ppm)	0.5	0.8	0.7	1.7	0.5	5.5	1.6	5.5	4.1	4.6	n.a.	n.a.	n.a.	5.0	10.5	3.0	11.5	2.6
	Sr (ppm)	4	32	8	4	22	563	28	268	94	86	n.a.	n.a.	n.a.	126.0	247.6	386.7	87.3	1879.0
	Th (ppm)	5.63	7.2	17.3	20.25	<0.1	18.3	4.1	6.5	9.0	11.5	n.a.	n.a.	n.a.	5.7	12.8	4.8	8.5	<LD
V (ppm)	3.3	6.7	4.3	45.5	<2	49	7	49	40	41	n.a.	n.a.	n.a.	31.6	90.9	37.7	76.5	41.8	
Zn (ppm)	6	18	7	49	2	96	21	72	71	96	n.a.	109	67	33.1	89.8	56.9	160.4	85.9	
OUTROS ENSAIOS	pH	1.9	1.6	1.5	4.4	3.9	9.2	3.9	9.2	8.1	7.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	CTC (meq/100g)	20.7	12.2	17.2	9.5	4.8	24.4	15.2	14.0	12.8	12.8	30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Na (mg/l)	905	436	388	426	0	98132	5500	4244	273	693	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) K (mg/l)	491	301	136	69	82	18083	218	449	132	147	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Ca (mg/l)	290	176	144	50	306	24600	1526	16410	13966	12060	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Mg (mg/l)	44	68	27	15	187	3776	258	600	414	327	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Exp (%)	12.2	15.7	6.3	13.1	0.8	36.7	30.7	30.9	19.1	12.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	IP	22.8	11.9	13.4	52.9	17.0	85.6	53.6	85.6	20.4	17.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	TA (min)	16.7	19.5	19.6	20.4	8.0	18.5	18.5	14.0	16.0	14.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	IA (g/m²)	461.9	1044.1	604.7	48.9	97.4	907.5	362.6	310.2	369.5	355.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Min. – Valor Mínimo; Máx. – Valor Máximo; LD – Limite de Detecção; n.a. – não apresentado; ^(a) Pelóides do spa de Benetutti (Norte Sardenha) (Cara et al., 2000), ^(b) Pelóides do Spa de Calda (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998), ^(c) Pelóides do Spa de Cappetta (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998); ^(d) Carretero et al., 2010.

CTC obtidos aproximando-se dos limites máximos e ultrapassando em alguns casos (amostras das séries 10 e 19 maturadas) o valor de referência conhecido para a caulinite: 3-15 meq/100g (Gomes, 2002)].

Quando comparados os dados obtidos com os resultados de CTC para as amostras comerciais estudadas, as amostras vulcânicas apresentam valores concordantes e adequados a aplicação tópica. Realce, neste aspecto, para as amostras da série 10 após maturação com valores de CTC médios de 20.7 meq/100g, valor superior aos obtidos para os pelóides em comercialização. Relativamente aos catiões de troca, as amostras maturadas apresentam valores de troca iónica adequada para os catiões Na e K mas inferiores para os catiões Ca e Mg.

Os resultados médios obtidos para as amostras maturadas nos ensaios de expansibilidade, índice de plasticidade e índice de abrasividade encontram-se de acordo com os limites determinados para as amostras de referência, com excepção das amostras das séries 16 e 19 que apresentam valores inferiores de plasticidade e as amostras da série 16 com valores superiores em abrasividade.

No final do ensaio de maturação verificaram-se ligeiras alterações geoquímicas e mineralógicas entre as amostras iniciais e maturadas. Assim, parece conveniente adoptar um tempo de maturação mais alargado num ensaio futuro no sentido de melhor compreender os impactos relativos da estabilidade destas propriedades e de um tempo de maturação reduzido. As maiores alterações na quantificação relativa dos minerais foram detectadas para as amostras da série 10 cuja composição é predominantemente formada por minerais primários, tais como o quartzo. As alterações geoquímicas e mineralógicas poderão ser explicadas primeiramente pela interacção fase sólida/fase líquida, geoquímica da água mineral e da lama, valores de pH e, apesar de ser necessário aprofundar os estudos neste campo, a acção microbiana. As amostras da série 10 maturadas apresentaram um valor de pH ≈ 2 e um elevado conteúdo final em microrganismos viáveis a 22 °C quando comparado com as amostras das séries 16 e 19. Apesar de ter sido verificado um maior teor em microrganismos nas amostras da série L, verificou-se uma alteração geoquímica mais ligeira o que poderá ser devida a uma composição inicial já constituída por um conteúdo elevado em minerais secundários e um valor de pH mais elevado.

As amostras da série L revelaram o maior teor em microrganismos viáveis a 22 °C e a 37 °C no final da investigação de maturação quando comparado com os restantes materiais em estudo. A comunidade microbiana que se desenvolveu nas amostras da série L a 37 °C e a 22 °C deverá ser distinta da que colonizou as outras amostras, uma vez que a comunidade se desenvolveu quando sujeita, principalmente, a condições de ausência de luz, contrariamente ao verificado para as

amostras das séries 10, 16 e 19. Será de admitir que o pH, a composição taxonómica do inóculo e a composição química das amostras da série L tenham permitido o desenvolvimento mais acentuado dos microrganismos, em especial dos pertencentes ao grupo dos coliformes.

Os dados obtidos para a determinação dos coliformes totais para as amostras de São Miguel sugerem uma acção antimicrobiana contra este grupo de microrganismos. Outros estudos reportam tal facto atribuindo-o maioritariamente à acção de uma temperatura mais elevada durante a maturação. Na presente investigação o efeito antimicrobiano contra coliformes totais parece estar relacionado com um valor de pH baixo.

As características geoquímicas, físicas e mineralógicas dos materiais assim como as condições abióticas parecem exercer influência sobre o desenvolvimento da comunidade biótica durante o processo, uma vez que se observou o desenvolvimento de um biofilme contínuo apenas em alguns tanques de maturação.

A maturação permitiu o desenvolvimento da comunidade diatomológica apenas em tanques sujeitos a condições de luminosidade e sem agitação, revelando incapacidade das espécies de sobreviverem e se desenvolverem no escuro e com agitação. Aliás, a acção diferencial das condições abióticas testadas apenas se fez sentir no que respeita ao desenvolvimento da comunidade biótica, não tendo sido possível estabelecer relação/padrão entre as diferentes condições e as alterações físico-químicas e mineralógicas dos materiais. No presente estudo, a agitação bisemanal poderá ter introduzido bastantes perturbações no tanque de experiência não permitindo o desenvolvimento da microflora nesses recipientes. A agitação, como forma de mistura de nutrientes e oxigenação do material, poderá vir a contribuir para o desenvolvimento dos organismos pelo que se sugere que, no próximo ensaio de maturação, o factor agitação deva ser novamente testado mas esta deve ocorrer apenas duas a três vezes durante o período em que decorrer o ensaio.

No processo de maturação foi possível verificar a capacidade de desenvolvimento da comunidade de microalgas dominada por Chlorophyceae e Bacillariophyceae sob condições de luminosidade e sem agitação. A Análise Canónica de Correspondências permitiu diferenciar diatomáceas em função das suas preferências ecológicas no que a minerais diz respeito. A bibliografia disponível sobre autoecologia de diatomáceas, considerando a geoquímica destas águas, é escassa e sobretudo vocacionada para a aplicabilidade destes organismos para a avaliação da qualidade da água tendo em conta parâmetros relacionados com a contaminação orgânica e/ou trófica da água. O trabalho agora apresentado confirma a necessidade de se prosseguirem estudos com diatomáceas em zonas vulcânicas no sentido de aprofundar as suas preferências ecológicas em

diferentes tipos de águas minerais e termais assim como em lamas vulcânicas. Exceptuando as amostras 19D e LB, o género *Nitzschia* foi o taxon dominante nas amostras durante a maturação. Consistentes com os resultados obtidos, estudos contemporâneos relatam o desenvolvimento de uma comunidade semelhante em ambientes ácidos (Gross, 2000; Luis et al., 2009). *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* revelou-se a espécie melhor adaptada a este micro-ambiente. O desenvolvimento destes organismos constitui um facto relevante para a aplicação destes materiais em peloterapia dado a capacidade dos indivíduos do género *Nitzschia* produzirem SGLs. Esta investigação constitui um primeiro estudo sobre recursos vulcânicos naturais e respectivo processo de maturação, com objectivo de averiguar a potencialidade destes materiais virem a ser utilizados para fins terapêuticos e seleccionar os materiais e condições mais favoráveis para a maturação de lamas açorianas. Assim, pode considerar-se que:

- a granulometria de 500 µm poderá constituir factor de heterogeneidade nas amostras sujeitas a maturação mesmo que provenientes do mesmo local de amostragem, pelo que se sugere a utilização futura de uma fracção mais fina;
- a água mineral utilizada no processo de maturação revelou um conteúdo elevado em As e conduziu a um aumento do teor deste elemento nas amostras maturadas. Não obstante este facto, a água mineral possibilitou o enriquecimento das lamas vulcânicas em elementos considerados essenciais para o organismo tais como Ca, Mg, P, Na e S;
- quanto às fases sólidas testadas, após este ensaio de maturação, pode seleccionar-se as amostras 10 e 16 como as mais adequadas à formulação de pelóides de acordo com o desenvolvimento de comunidades biológicas e à aplicação em peloterapia. As amostras da série 10, em particular, apresentam elevado conteúdo inicial em fracção <2 µm; apresentaram modificações mineralógicas durante o processo de maturação com o aumento de minerais argilosos, entre os quais esmectite em algumas amostras; a nível químico verificou-se um aumento de Al, Mg, Ca, Na, K, P e Mn; e melhoria de algumas propriedades físicas e químicas, nomeadamente, índice de plasticidade, tempos de arrefecimento, índice de abrasividade e CTC. A corrigir numa fase posterior da maturação estão o conteúdo elevado em As e o baixo valor de pH das amostras da série 10. Apesar de apresentar características interessantes para a prática de peloterapia, a amostra L não foi seleccionada, principalmente pelas suas características geoquímicas e por ter permitido o desenvolvimento de comunidade bacteriana indesejável (coliformes).

Em síntese, os resultados indiciam uma melhoria dos valores de CTC, aumento dos catiões de troca Na, K, Ca e Mg e aumento dos tempos de arrefecimento em algumas amostras. Este

primeiro ensaio de maturação permitiu seleccionar as amostras 10 e 16 com base nas características geoquímicas, físicas, mineralógicas e biológicas e aferir como condições a aplicar num subsequente ensaio: granulometria mais fina da fase sólida, tempo de maturação mais alargado, agitação menos intensiva e presença de luz (natural ou artificial). Verificou-se a capacidade de adaptação de organismos a condições extremas e melhoria de algumas propriedades importantes para aplicação em peloterapia. Os organismos detectados têm capacidade de produção de SGLs, o que poderá ser um contributo para o estudo do efeito terapêutico de lamas a aplicar em centros termais.

6.4. SEGUNDO ENSAIO DE MATURAÇÃO

6.4.1. Materiais e Métodos

A amostragem decorreu em Abril de 2010. As lamas foram colhidas para contentores limpos e transportados até ao Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, onde decorreu o ensaio.

O ensaio laboratorial foi iniciado a 11 de Abril de 2010 e teve o seu término a 09 de Agosto de 2010. No arquipélago dos Açores foram colhidas duas das lamas sujeitas a maturação no ensaio anterior e seleccionadas para o segundo ensaio de maturação: lama das fumarolas da Vila das Furnas (FUR) e lama da caldeira da Lagoa das Furnas (LAG) (Fig.6.14). Adicionalmente, foi também sujeito a maturação um material bentonítico (BENT) proveniente de Porto Santo, ilha da Madeira, com objectivo de verificar a influência da maturação num material essencialmente esmectítico e de averiguar a potencialidade deste material poder vir a ser utilizado para beneficiação das lamas açorianas.

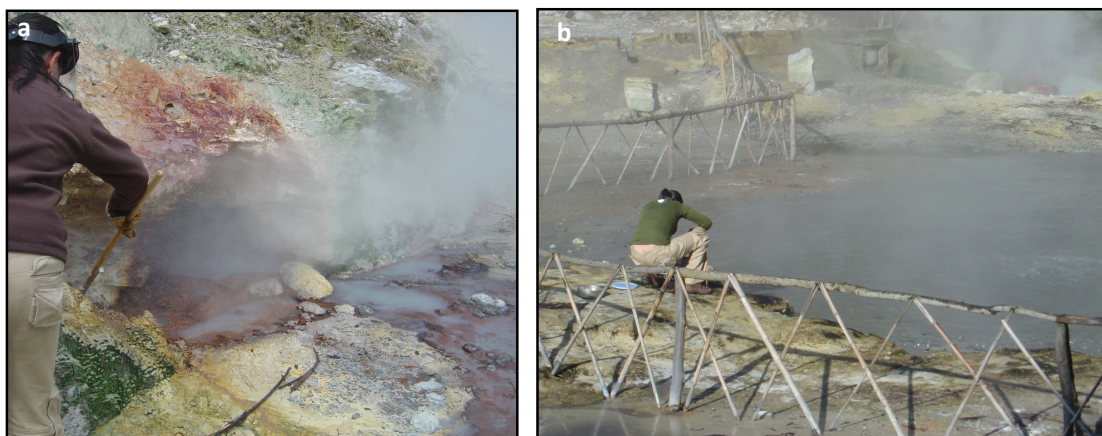


Fig. 6.14 – Locais de amostragem em São Miguel, Açores: a) Fumarola da Vila das Furnas; b) Caldeira da Lagoa das Furnas.

A preparação física das amostras para maturação contemplou crivagem das lamas açorianas a 63 μm (*in situ*) (Fig. 6.15) e crivagem a 90 μm da bentonite de Porto Santo, de forma a obter maior homogeneidade e menor granulometria da amostra. Para esta última amostra foi necessária adição de água desmineralizada para que se pudesse concretizar a crivagem via húmida.



Fig. 6.15 – Crivagem da amostra da fumarola da Vila das Furnas realizada *in situ*.

A investigação decorreu durante cerca de 120 dias a temperatura controlada ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). A fase sólida foi colocada em contacto com a fase líquida em recipientes (“tanques de maturação”- Fig. 6.16) de dimensão 20x25x18cm, numa proporção de 2:1.

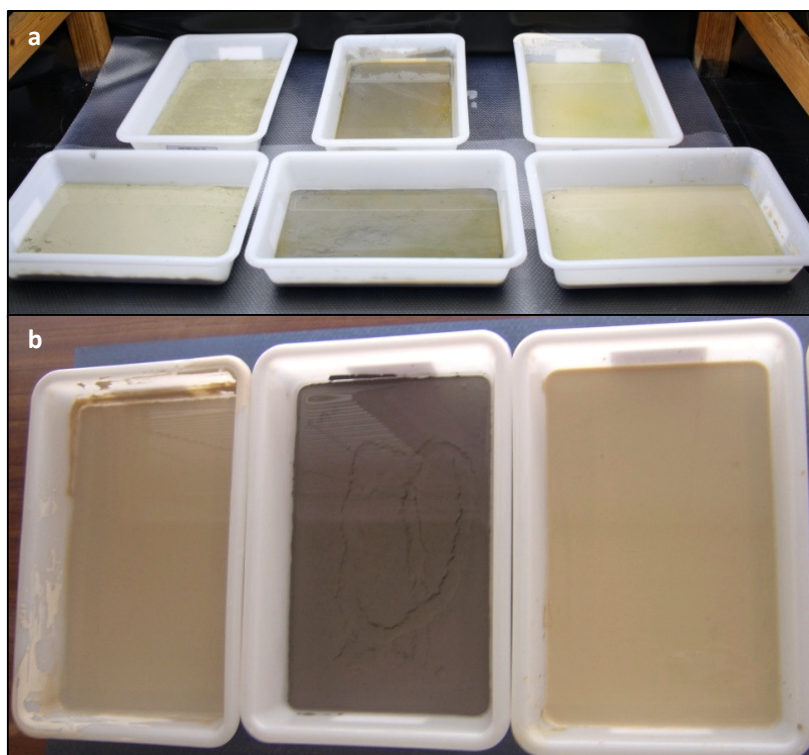


Fig. 6.16 – Tanques de maturação contendo amostras das Furnas, Lagoa e bentonite sob luz artificial (a) e em condição de controlo (b).

Foi considerada uma amostra controlo para cada tipo de lama, exposta à luz natural, à qual apenas foi adicionada água desmineralizada estéril durante todo o processo. Foram efectuadas réplicas de cada fase sólida acrescentado-se, periodicamente, água mineral com auxílio de uma seringa. Sujeitou-se cada amostra a diferentes condições de luz e de agitação, que quando realizada, foi bimensal (Fig. 6.17).

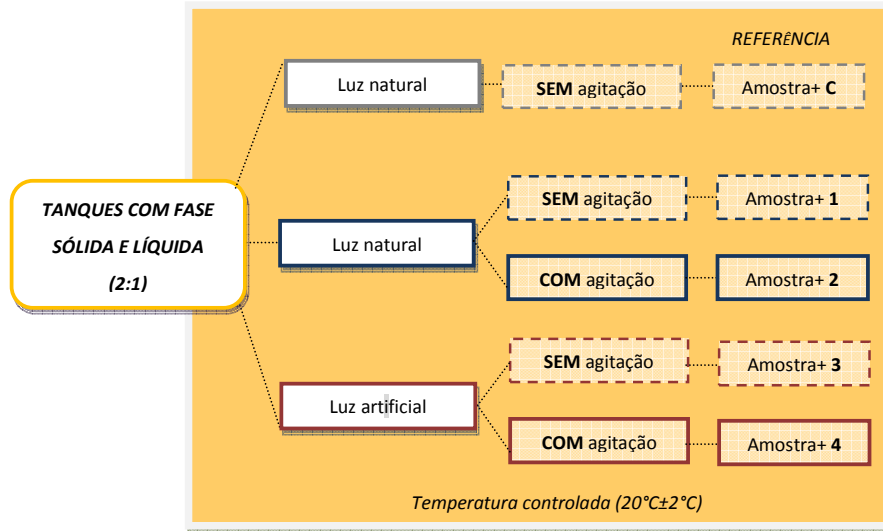


Fig. 6.17- Representação esquemática do processo e condições de maturação das lamas vulcânicas açorianas e bentonite de Porto Santo.

A cada tanque de maturação foi adicionado, com excepção das amostras de controlo, à superfície da lama, uma alíquota (90 ml) de inóculo biológico natural colhido dos bordos da caldeira da Lagoa (Fig.6.18). Uma alíquota de inóculo foi separada previamente e mantida viva para estudo da comunidade biológica (composição diatomológica e bacteriológica). Outra alíquota foi fixada com formol (concentração final 10 %) para posterior identificação.

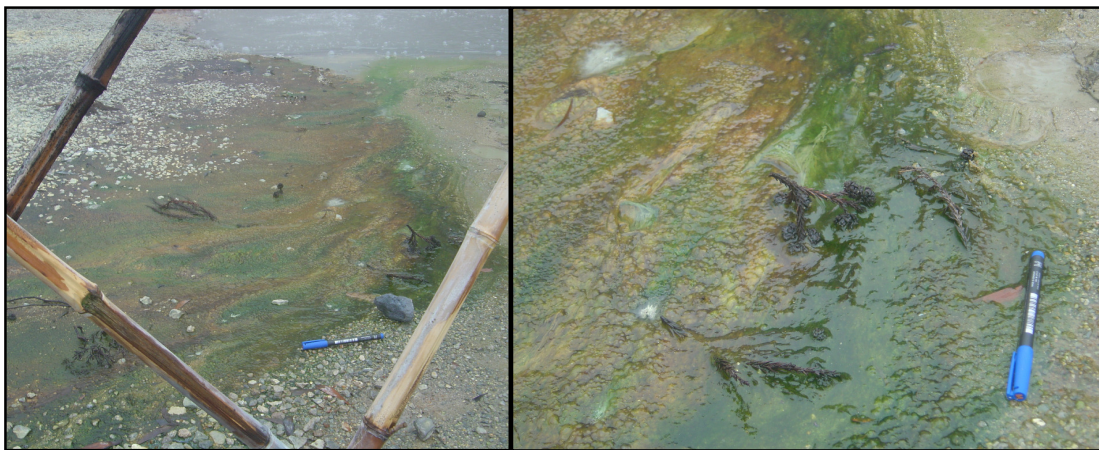


Fig. 6.18 – Aspecto do crescimento biológico nos bordos da caldeira da Lagoa das Furnas de onde foi colhido o inóculo.

Pârametros medidos “in situ”: Os parâmetros pH e temperatura foram medidos utilizando um medidor de pH (HI 9025 pH meter) calibrado no local para as amostras de lama. Medições de pH e temperatura (utilizando o medidor HI 9025 pH meter), condutividade (utilizando o condutivímetro Cole-Parmer 1481-50 Model) e determinação de teor em bicarbonatos foram realizadas para as águas minerais.

Análise mineralógica, física e química das lamas: Todas as amostras de lama foram analisadas tanto no início do processo de maturação como no final dos 120 dias do ponto de vista mineralógico, físico e químico; os ensaios de determinação de CTC e catiões de troca, índice de abrasividade, índice de plasticidade, superfície específica e expansibilidade foram também efectuados. Periodicamente foram realizadas medições de pH e temperatura nos tanques de maturação (duas réplicas para cada medição).

Análise geoquímica da água mineral: A água mineral usada para a maturação consistiu numa mistura (1:1) de água colhida junto ao balneário termal das Furnas e água colhida junto à fumarola da Vila das Furnas e foi analisada do ponto de vista químico por ICP-MS e por cromatografia iónica.

Caracterização biológica: No início do processo (9 de Abril de 2010) foi efectuada a detecção e quantificação de coliformes totais e microrganismos cultiváveis a 22 °C e a 37 °C nas lamas, águas minerais e inóculo. A meio (60 dias após início da maturação – 9 de Junho de 2010) e no final do processo (120 dias após início da maturação - 9 de Agosto de 2010) procedeu-se à mesma análise nas amostras sujeitas a maturação. A identificação e quantificação relativa de diatomáceas foi realizada no inóculo e no final da maturação, quer em preparações extemporâneas quer em preparações definitivas.

Os métodos de análise supracitados foram executados de acordo com os procedimentos experimentais descritos no *Capítulo 3* da presente dissertação.

6.4.2. Resultados

6.4.2.1. Dados de Campo

A Tabela 6.12 apresenta os valores médios de pH e temperatura obtidos no campo no momento da amostragem para as lamas, águas minerais e amostra biológica (inóculo). As lamas de São Miguel revelam valores de pH baixos e temperaturas elevadas. Os dados de campo medidos para o inóculo assemelham-se, como seria de prever dada a proximidade de colheita, dos valores de

pH obtidos para a amostra de lama da Lagoa, mas valor de temperatura inferior, uma vez que a colheita deste material foi realizada no bordo da caldeira, sendo por isso de antever temperatura mais baixa do que a verificada para a lama. As águas colhidas apresentam valores de pH mais elevadas do que os materiais referidos anteriormente e temperaturas igualmente elevadas.

Tabela 6.12 – Dados de pH e temperatura das amostras iniciais das lamas, águas minerais e inóculo medidos *in situ*.

Amostras	pH	Temperatura (°C)
Lama das Furnas	2.1	56.9
Lama da Lagoa	3.3	59.1
Inóculo	3.4	25.8
Água do Balneário	6.3	57.4
Água das Furnas	7.8	69.8

6.4.2.2. Análise Geoquímica da Água Mineral

Os resultados obtidos da determinação de cloretos, nitratos e sulfatos, do teor em bicarbonatos e análise ICP-MS para determinação de elementos vestigiais e terras raras na água mineral são apresentados na Tabela A13 (Anexo XIII). A amostra utilizada na maturação corresponde à água mineral utilizada para tratamentos termais no antigo balneário termal local e trata-se de uma mistura (1:1) de água das Furnas e água dita “do balneário”. A água mineral apresenta como principais elementos químicos HCO_3^- (1085.0 mg.l^{-1}), Na (373.6 mg.l^{-1}), Cl^- (156 mg.l^{-1}), Si (136.6 mg.l^{-1}), SO_4^{2-} (35 mg.l^{-1}), K (31.9 mg.l^{-1}), Ca (16.0 mg.l^{-1}), B (8.1 mg.l^{-1}), Mg (6.9 mg.l^{-1}) e As (1.4 mg.l^{-1}). De acordo com as orientações para a qualidade da água para consumo formuladas pela Organização Mundial de Saúde (2011) (As – 0.01 mg.l^{-1} ; Ba – 0.07 mg.l^{-1} ; Cd – 0.003 mg.l^{-1} ; Cr – 0.05 mg.l^{-1} ; Cu – mg.l^{-1} ; Pb – 0.01 mg.l^{-1} ; Hg – 0.006 mg.l^{-1} ; Ni – 0.07 mg.l^{-1} ; Sb – 0.02 mg.l^{-1} e Se – 0.04 mg.l^{-1}), a água utilizada na maturação apresenta valores elevados em As (1.4 mg.l^{-1}) e Sb (30.51 $\mu\text{g.l}^{-1}$) quando comparado com o recomendado.

6.4.2.3. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi efectuada por crivagem via húmida e por granulómetro de raios X para a fracção <63 μm conforme a metodologia descrita no *Capítulo 3*. As lamas açorianas apresentam uma percentagem de fracção <63 μm superior a 80 % tendo as amostras da série da Lagoa o maior conteúdo nesta fracção, com mais de 95 % da sua fracção total. As amostras da série das Furnas apresenta a maior composição (cerca de 40 %) em fracção argilosa (<2 μm), seguindo-se as amostras das séries da bentonite e da Lagoa (Fig. 6.19).

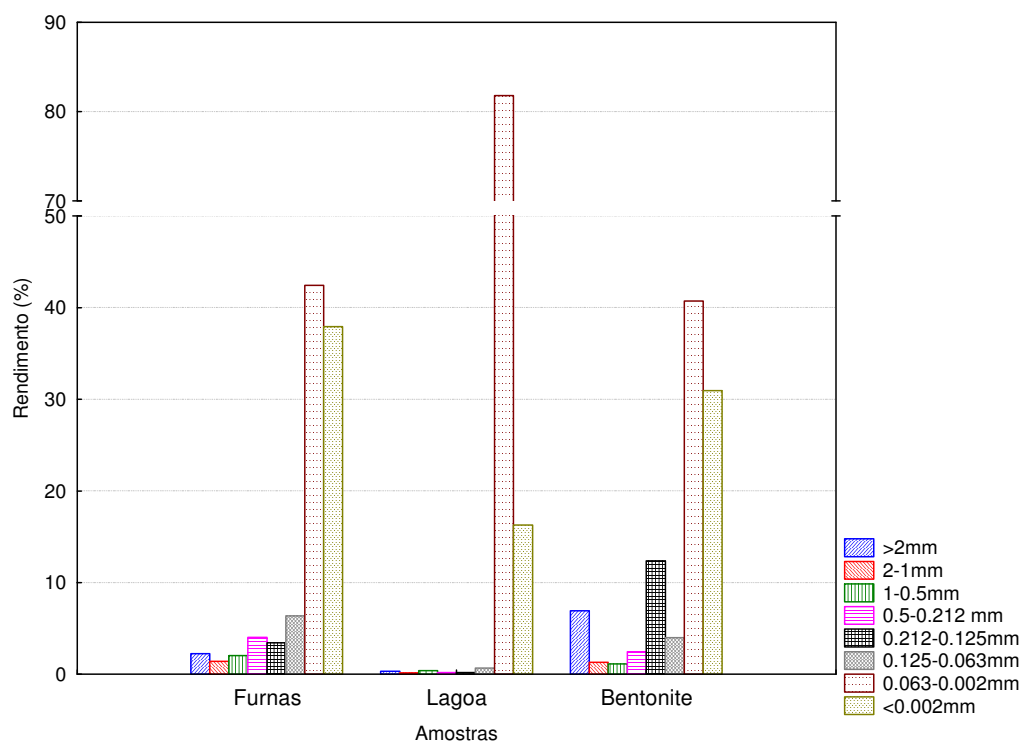


Fig. 6.19 – Rendimento granulométrico (%) das lamas vulcânicas açorianas sujeitas a maturação.

6.4.2.4. Análise Mineralógica

A análise de difracção de raios X indica a existência de quartzo em todas as amostras açorianas assim como de alunite, feldspatos e magnetite-maghemite (Tabela 6.13). Além desta composição mineralógica comum, outras fases mineralógicas foram identificadas tais como marcassite e pirite (amostras da série da Lagoa). A caulinite é o principal mineral argiloso presente nas amostras de São Miguel. As amostras bentoníticas revelam um conteúdo em calcite e plagioclase, entre outras fases mineralógicas. O mineral argiloso constituinte das amostras bentoníticas é a esmectite. Verifica-se a presença de uma percentagem elevada de filossilicatos nas amostras das séries das Furnas e da bentonite.

Tabela 6.13 – Composição mineralógica (%) das amostras vulcânicas iniciais e após maturação.

Amostra	Composição mineralógica (%)													
	Qzo	Alu	Calc	F.K.	M-M	Plag	Pirite	Apat	Op	Marc	Filossilicatos			
											Caul	Esm	Ilite	Total
FUR FT	10	43	-	17	7	6	-	-	-	-	10	7	-	17
FURi	8	22	-	6	5	5	-	-	-	-	32	14	8	54
FURC	6	19	-	5	7	4	-	-	-	-	36	22	-	58
FUR1	9	26	-	6	4	5	-	-	-	-	32	16	2	50
FUR2	7	23	-	6	8	5	-	-	-	-	31	21	-	52
FUR3	8	28	-	8	8	6	-	-	-	-	27	10	2	39
FUR4	8	24	-	6	9	5	-	-	-	-	37	10	1	48
LAG FT	3	29	-	22	5	15	10	-	-	7	9	traço	traço	9
LAGi	2	24	-	23	10	12	10	-	-	9	9	traço	traço	9
LAGC	2	26	-	21	12	9	9	-	-	7	15	traço	traço	15
LAG1	6	25	-	23	14	4	9	-	-	9	13	traço	traço	13
LAG2	2	24	-	24	10	11	11	-	-	10	11	traço	traço	11
LAG3	1	22	-	25	14	7	9	-	-	12	9	traço	traço	9
LAG4	1	25	-	29	8	7	8	-	-	10	11	traço	traço	11
BENT FT	1	-	6	-	2	5	-	traço	6	-	-	78	-	78
BENTi	1	-	7	-	2	6	-	1	4	-	-	79	-	79
BENTC	1	-	-	-	2	7	-	1	3	-	-	85	-	85
BENT1	1	-	-	-	2	7	-	2	5	-	-	84	-	84
BENT2	1	-	4	-	2	5	-	1	3	-	-	85	-	85
BENT3	1	-	4	-	1	6	-	2	4	-	-	82	-	82
BENT4	1	-	3	-	2	7	-	1	4	-	-	83	-	83

Qzo – Quartzo; Alu – Alunite; Calc – Calcite; F.K. – Feldspato K; M-M – Magnetite – Maghemite; Plag – Plagioclase; Apat – Apatite; Op – Opala; Marc – Marcassite; Caul – Caulinite; Esm – Esmerectite; FT – fracção total; i – condição inicial; C – controlo; 1, 2, 3, 4 – diferentes condições da experiência identificadas na Fig. 6.16.

6.4.2.5. Análise Química

6.4.2.5.1. pH

Durante o processo de maturação foram efectuadas medições periódicas de pH e temperatura que conduziram aos resultados apresentados nas Tabelas A14.1 e A14.2 (Anexo XIV), respectivamente. A temperatura dos tanques experimentais variou entre os 20 °C e os 23 °C. A evolução de pH nos tanques de maturação é apresentada na Fig. 6.20. No decurso do processo de maturação, verificou-se um decréscimo acentuado de pH nas amostras da série da Lagoa (de

cerca de 4.5 para valores inferiores a 1). Nas amostras da série das Furnas verificou-se um aumento de pH de cerca de 3 para 8, registado no final do processo. As amostras bentoníticas mantiveram o valor de pH mais ou menos constante nos 9.

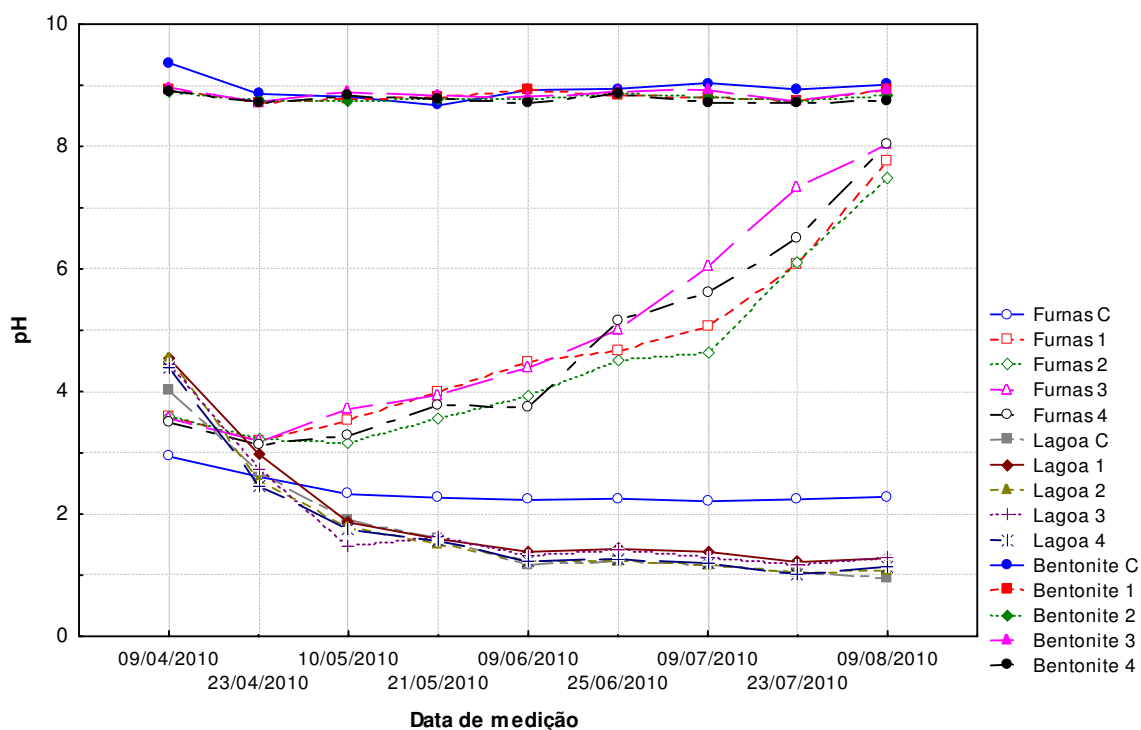


Fig. 6.20 – Evolução do pH nos diferentes tanques de maturação ao longo do processo (Abril a Agosto de 2010).

6.4.2.5.2. Elementos Maiores, Vestigiais e Terras Raras

A análise geoquímica das lamas (Tabela 6.14) foi efectuada por espectrometria de fluorescência de raios X e ICP-MS, tal como metodologia apresentada no *Capítulo 3*.

Os dados geoquímicos cujo valor se apresentou acima do valor limite de detecção foram submetidos a análise de estatística descritiva para determinação dos valores máximos, mínimos, média e desvio padrão das amostras sujeitas a maturação com água mineral (Tabela 6.15). Não foram incluídos nesta análise os resultados relativos à amostra representativa da fracção total e da fracção inicial (<63 µm) e amostra de controlo de cada um dos locais amostrados. Por análise do desvio padrão obtido para cada elemento químico e amostras sujeitas a maturação constata-se que as diferenças entre amostras maturadas são muito reduzidas, pelo que se adoptou o valor médio para a posterior comparação com dados de referência.

Comparando os dados químicos obtidos por ICP-MS com os limites definidos para a presença de metais em cosméticos constantes no documento da Health, Canada (2009), assim como os limites adoptados pela European Medicines Agency (2008) para produtos de uso medicinal (Tabela 6.5), verifica-se que as amostras açorianas revelam adequados conteúdos nos elementos constantes dos documentos orientadores (Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn), com excepção do elemento As cujo valor máximo limite é excedido pelas amostras. Os limites máximos estipulados para os elementos As, Mn e V são ultrapassados nas amostras bentoníticas.

A maturação conduziu a uma diminuição de Al_2O_3 , Ba, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn, na maioria das amostras e quando comparadas com a amostra inicial (Tabela 6.11 e 6.12). Pelo contrário, os conteúdos em Na_2O , K_2O , CaO, As, entre outros, registaram aumentos após maturação (Tabela 6.14 e 6.15).

Foi aplicada a análise estatística multivariada recorrendo à ACP aos dados relativos aos elementos maiores e PR (Perda ao Rubro). A matriz de dados incluiu 18 indivíduos: FURi (amostra das Furnas inicial <63 μm), FURC (amostra controlo das Furnas), FUR1, FUR2, FUR3, FUR4 (amostras da série das Furnas maturadas), LAGi (amostra da Lagoa inicial <63 μm), LAGC (amostra controlo da Lagoa), LAG1, LAG2, LAG3, LAG4 (amostras da série da Lagoa maturadas), BENTi (amostra bentonítica inicial <90 μm), BENTC (amostra controlo de bentonite), BENT1, BENT2, BENT3, BENT4 (amostras da série da bentonite maturadas) e 12 variáveis activas: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , PR e SO_3 .

Tabela 6.14 – Caracterização geoquímica das amostras de lama iniciais e maturadas (apenas são apresentados os valores dos elementos traço com concentração acima do valor de detecção).

		Amostras																				
		FUR FT	FURi<63	FURC	FUR1	FUR2	FUR3	FUR4	LAG FT	LAGi<63	LAGC	LAG1	LAG2	LAG3	LAG4	BEN FT	BENi<90	BENTC	BENT1	BENT2	BENT3	BENT4
Elementos Maiores (%)	SiO ₂	70.73	67.03	67.33	66.33	65.81	65.85	66.14	46.61	49.48	48.99	49.74	49.83	49.94	48.61	48.62	50.25	51.29	50.28	50.88	50.46	50.77
	Al ₂ O ₃	12.40	15.05	15.19	14.75	14.96	14.79	14.74	21.57	20.48	20.41	20.56	20.60	20.93	19.80	16.43	17.25	17.49	16.98	17.22	16.91	17.09
	Fe ₂ O ₃	1.54	1.92	1.84	1.83	1.92	1.90	1.88	5.73	5.09	4.60	5.21	5.10	5.11	5.00	10.43	9.87	9.39	9.13	9.19	9.06	9.18
	MgO	0.18	0.28	0.29	0.30	0.32	0.31	0.30	0.10	0.10	<LD	0.11	0.10	0.11	0.10	3.68	3.63	3.63	3.51	3.52	3.52	3.53
	CaO	0.14	0.16	0.15	0.20	0.21	0.20	0.21	0.52	0.54	0.47	0.56	0.55	0.53	0.56	6.18	5.10	4.65	4.63	4.65	4.63	4.67
	Na ₂ O	0.24	0.40	0.31	1.35	1.34	1.39	1.56	2.31	2.40	1.75	2.75	2.74	2.49	2.69	0.82	0.99	1.08	2.30	2.04	2.45	2.28
	K ₂ O	2.17	2.48	2.32	2.45	2.50	2.48	2.52	4.96	4.75	4.49	4.84	4.79	4.53	4.73	1.21	1.26	1.28	1.37	1.32	1.38	1.36
	TiO ₂	0.99	1.19	1.18	1.14	1.17	1.17	1.16	1.97	1.81	1.62	1.83	1.82	1.82	1.78	2.49	2.61	2.57	2.49	2.51	2.47	2.50
	P ₂ O ₅	0.10	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.34	0.31	0.35	0.32	0.31	0.31	0.31	1.21	1.29	1.12	1.12	1.14	1.11	1.13
	SO ₃	4.68	4.45	3.54	4.10	4.08	4.12	4.36	6.51	5.16	6.39	6.28	6.37	5.54	5.20	0.11	0.12	0.33	0.36	0.28	0.33	0.29
Elementos vestigiais e terras raras (ppm)	As	57.7	37.6	36.7	58.7	58.3	56.9	60.4	18.2	16.1	3.0	9.4	8.9	9.5	10.1	6.9	5.0	2.8	20.3	17.3	21.1	19.0
	Ba	29	52	20	22	22	22	22	89	81	35	37	39	40	44	99	104	81	81	79	79	78
	Cd	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
	Cr	6	7	4	6	5	5	5	6	8	3	3	4	3	4	2	3	2	3	2	2	2
	Cu	5.9	6.4	4.6	6.2	5.5	8.2	6.2	13.3	11.3	11.0	12.0	12.4	12.8	12.7	5.1	5.8	4.7	4.9	5.0	4.3	4.5
	Hg	0.35	0.41	0.43	0.43	0.43	0.42	0.38	1.67	1.23	1.32	1.39	1.49	1.47	1.61	0.11	0.13	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
	Mn	198	505	66	79	73	78	82	88	187	43	42	41	40	45	1415	1272	1040	1092	1108	1014	1019
	Mo	4.1	2.4	4.0	4.3	3.6	3.7	3.9	5.6	4.5	5.4	5.1	6.4	7.0	7.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
	Ni	2.7	4.6	2.6	3.3	3.3	3.5	3.4	8.2	8.8	7.1	7.3	7.7	7.5	8.0	2.4	3.4	2.1	2.1	2.2	2.2	2.3
	Pb	7.4	6.5	5.9	6.1	5.5	6.3	5.5	11.2	9.8	7.8	7.9	9.2	9.1	9.8	3.6	4.1	2.6	2.8	2.6	2.6	2.4
	Sb	0.3	0.2	0.3	0.7	0.8	0.8	0.8	0.4	0.3	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
	Sc	0.4	1.6	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.9	1.1	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	5.0	4.8	5.7	5.7	5.5	5.3	5.3
	Sr	12	43	3	4	4	4	5	69	62	22	24	22	23	26	133	135	116	117	115	109	106
	V	8	28	4	4	4	3	4	14	17	6	6	7	6	7	97	94	79	85	82	81	79
	Zn	15	34	5	6	5	7	6	22	28	17	16	16	16	18	83	81	77	79	77	73	74

FUR – Furnas; LAG – Lagoa; BENT – Bentonite; FT – Fracção total; i – inicial; C – Controlo; LD – limite de detecção.

Tabela 6.15 – Caracterização geoquímica das amostras iniciais e dados analíticos estatísticos das amostras maturadas.

		Amostras FURNAS							Amostras LAGOA							Amostras BENTONITE						
		Fracção Total	Inicial	C	Maturadas				Fracção Total	Inicial	C	Maturadas				Fracção Total	Inicial	C	Maturadas			
					Min.	Média	Máx.	D.P.				Min.	Média	Máx.	D.P.				Min.	Média	Máx.	D.P.
Elementos maiores (%)	SiO ₂	70.73	67.03	67.33	65.81	66.03	66.33	0.25	46.61	49.48	48.99	48.61	49.53	49.94	0.62	48.62	50.25	51.29	50.28	50.60	50.88	0.28
	Al ₂ O ₃	12.40	15.05	15.19	14.74	14.81	14.96	0.10	21.57	20.48	20.41	19.80	20.47	20.93	0.48	16.43	17.25	17.49	16.91	17.05	17.22	0.14
	Fe ₂ O ₃	1.54	1.92	1.84	1.83	1.88	1.92	0.04	5.73	5.09	4.60	5.00	5.11	5.21	0.09	10.43	9.87	9.39	9.06	9.14	9.19	0.06
	MgO	0.18	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.01	0.10	0.10	<LD	0.10	0.11	0.11	0.01	3.68	3.63	3.63	3.51	3.52	3.53	0.01
	CaO	0.14	0.16	0.15	0.20	0.21	0.21	0.01	0.52	0.54	0.47	0.53	0.55	0.56	0.01	6.18	5.10	4.65	4.63	4.65	4.67	0.02
	Na ₂ O	0.24	0.40	0.31	1.34	1.41	1.56	0.10	2.31	2.40	1.75	2.49	2.67	2.75	0.12	0.82	0.99	1.08	2.04	2.27	2.45	0.17
	K ₂ O	2.17	2.48	2.32	2.45	2.49	2.52	0.03	4.96	4.75	4.49	4.53	4.72	4.84	0.14	1.21	1.26	1.28	1.32	1.36	1.38	0.03
	TiO ₂	0.99	1.19	1.18	1.14	1.16	1.17	0.01	1.97	1.81	1.62	1.78	1.81	1.83	0.02	2.49	2.61	2.57	2.47	2.49	2.51	0.02
	P ₂ O ₅	0.10	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.00	0.34	0.31	0.35	0.31	0.31	0.32	0.01	1.21	1.29	1.12	1.11	1.13	1.14	0.01
	PR	11.46	11.30	11.21	11.31	11.53	11.72	0.17	15.85	14.99	17.40	14.05	14.68	16.37	1.13	8.71	7.55	7.34	7.32	7.64	8.03	0.35
	SO ₃	4.68	4.45	3.54	4.08	4.17	4.36	0.13	6.51	5.16	6.39	5.20	5.85	6.37	0.57	0.11	0.12	0.33	0.28	0.32	0.36	0.04
Elementos menores (ppm)	As	57.7	37.6	36.7	56.9	58.6	60.4	1.4	18.2	16.1	3.0	8.9	9.5	10.1	0.5	6.9	5.0	2.8	17.3	19.4	21.1	1.7
	B	<20	<20	<20	124	143	163	18	<20	<20	<20	27	35	49	10	<20	<20	<20	136	156	184	23
	Ba	29	52	20	22	22	22	0	89	81	35	37	40	44	3	99	104	81	78	79	81	1
	Co	0.6	3.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	6.5	6.7	6.2	6.2	6.5	6.9	0.3	12.4	12.4	10.8	10.4	10.8	11.1	0.4
	Cr	6	7	4	5	5	6	1	6	8	3	3	4	4	1	2	3	2	2	2	3	1
	Cu	5.9	6.4	4.6	5.5	6.5	8.2	1.2	13.3	11.3	11.0	12.0	12.5	12.8	0.4	5.1	5.8	4.7	4.3	4.7	5.0	0.3
	Ga	10	13	5	5	5	6	1	12	13	6	6	6	7	1	13	14	10	10	10	11	1
	Hg	0.35	0.41	0.43	0.38	0.42	0.43	0.02	1.67	1.23	1.32	1.39	1.49	1.61	0.09	0.11	0.13	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
	La	37	43	35	30	32	36	3	29	30	10	10	12	13	1	61	62	62	59	61	62	1
	Mn	198	505	66	73	78	82	4	88	187	43	40	42	45	2	1415	1272	1040	1014	1058	1108	49
	Mo	4.1	2.4	4.0	3.6	3.9	4.3	0.3	5.6	4.5	5.4	5.1	6.4	7.2	0.9	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1
	Ni	2.7	4.6	2.6	3.3	3.4	3.5	0.1	8.2	8.8	7.1	7.3	7.6	8.0	0.3	2.4	3.4	2.1	2.1	2.2	2.3	0.1
	Pb	7.4	6.5	5.9	5.5	5.9	6.3	0.4	11.2	9.8	7.8	7.9	9.0	9.8	0.8	3.6	4.1	2.6	2.4	2.6	2.8	0.2
	Sb	0.3	0.1	0.3	0.7	0.8	0.8	0.1	0.4	0.3	0.6	0.7	0.8	0.8	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.1
	Sc	0.4	1.6	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.9	1.1	0.5	0.5	0.6	0.6	0.1	5.0	4.8	5.7	5.3	5.5	5.7	0.2
	Sr	12	43	3	4	4	5	1	69	62	22	22	24	26	2	133	135	116	106	112	117	5
	Th	7.0	7.8	7.7	7.1	7.4	8.0	0.4	8.4	8.7	7.4	7.6	8.0	8.4	0.3	6.3	7.0	7.4	7.1	7.3	7.6	0.2
	V	8	35	4	3	4	4	1	14	19	6	6	7	7	1	97	99	79	79	82	85	3
	Zn	15	34	5	6	7	1	5	22	28	28	16	16	16	18	83	81	77	77	79	73	3

PR – Perda-ao-Rubro; C – Controlo; Min. – Mínimo; Máx. – Máximo; D.P. – Desvio padrão; LD – limite de detecção.

Na Tabela 6.16 são apresentadas as relações entre as variáveis, a variância explicada e o valor cumulativo da variância para a análise ACP. A definição do número de factores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios superiores a 1 (Davis, 1986), levando à detenção de 2 eixos.

Tabela 6.16 - Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP. Resultados dos valores próprios, percentagem de variância explicada e percentagem de variância acumulada para as amostras estudadas.

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
SiO ₂	0.45	-0.88
Al ₂ O ₃	0.09	0.97
Fe ₂ O ₃	-0.91	0.40
MnO	-0.99	-0.07
MgO	-1.00	-0.07
CaO	-1.00	0.05
Na ₂ O	-0.07	0.84
K ₂ O	0.75	0.66
TiO ₂	-0.90	0.43
P ₂ O ₅	-0.98	0.15
SO ₃	0.94	0.31
PR	0.85	0.48
Valor Próprio	7.96	3.58
% Variância Explicada	66.31	29.83
%Variância Acumulada	66.31	96.14

Os primeiros dois eixos explicam 96.1 % da inércia total. O eixo 1 explica 66.3 % da variância e coloca em oposição as variáveis SO₃, PR, K₂O e SiO₂ às variáveis MgO, CaO, MnO, P₂O₅, Fe₂O₃ e TiO₂ (variáveis com coordenadas superiores a 10.51); o eixo 2 explica 29.8 % da variância e opõem as variáveis Al₂O₃, Na₂O, K₂O e PR (estas últimas duas variáveis já explicados no eixo 1) ao SiO₂ (explicado também pelo eixo 1).

A projecção do primeiro plano factorial da ACP revelou o agrupamento das amostras de acordo com a sua afinidade química. O diagrama de ordenação (Fig.6.21) permite estabelecer três grupos de amostras: o grupo de amostras da série das Furnas, o grupo de amostras da série da Lagoa e o grupo de amostras bentoníticas.

A projecção do primeiro plano factorial da ACP revelou o agrupamento de amostras de acordo com a sua afinidade química com base na análise de FRX. Da análise ACP apresentada podem estabelecer-se algumas associações entre a composição geoquímica e a assinatura mineralógica das amostras.

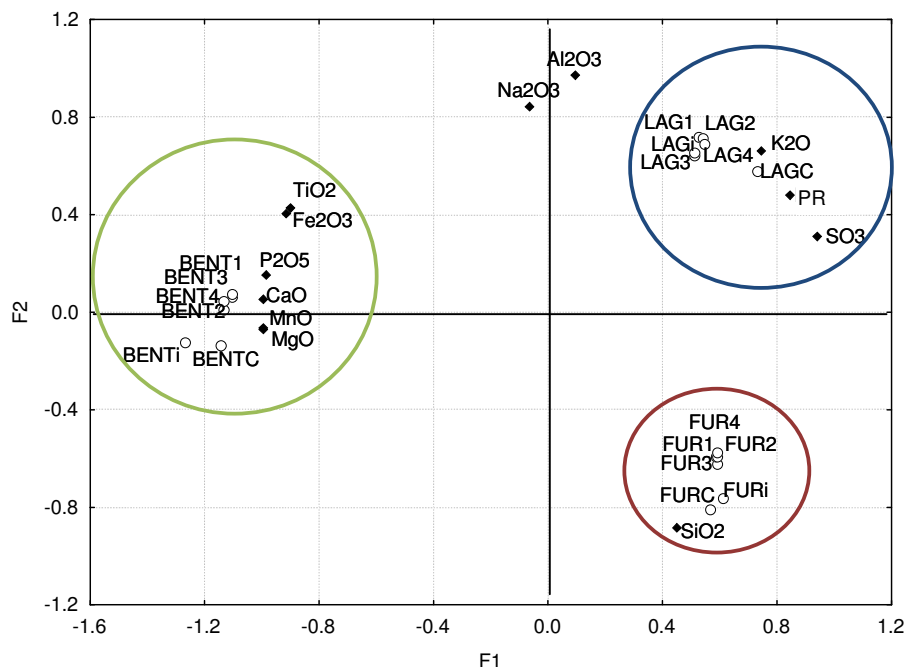


Fig. 6.21 - Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras (indivíduos) e da composição química (F1/F2).

O eixo 1 opõe as amostras açorianas correlacionadas positivamente com as variáveis SiO_2 , K_2O , SO_3 e PR, reflexo do conteúdo em alunite, quartzo, feldspato-K e caulinite, às amostras bentoníticas correlacionadas com as variáveis Fe_2O_3 , MnO, MgO, CaO, TiO_2 e P_2O_5 reflectindo a existência de calcite, apatite, plagioclase e esmectite na sua composição mineralógica. O eixo 2 permite distinguir as amostras da série da Lagoa das amostras da série das Furnas resultado principalmente do maior conteúdo em alunite e minerais argilosos por parte das amostras da série das Furnas e da composição em feldspatos exibida pelas amostras da série da Lagoa. Dos três grupos que podem ser estabelecidos verifica-se que dentro de cada grupo se distinguem as amostras de controlo e iniciais das amostras maturadas, apesar desta distinção não ser tão evidente nas amostras da série da Lagoa. As amostras maturadas apresentam-se próximas entre si.

6.4.2.5.3. Capacidade de Troca Catiónica (CTC) e Catiões de Troca

Os procedimentos experimentais aplicados na determinação da CTC e dos catiões de troca podem ser consultados no *Capítulo 3* da presente tese. Os valores de CTC registados variam entre os 8.8 meq/100g (LAGC) e os 119.2 meq/100g (BENT2) (Fig. 6.22).

As amostras da série da Lagoa apresentam um menor valor de CTC, seguindo-se as amostras da série das Furnas e finalmente as amostras bentoníticas. Quando comparados os valores de CTC das amostras iniciais com as amostras após maturação, verifica-se que, com excepção das amostra da série das Furnas, os valores de CTC aumentam com o processo.

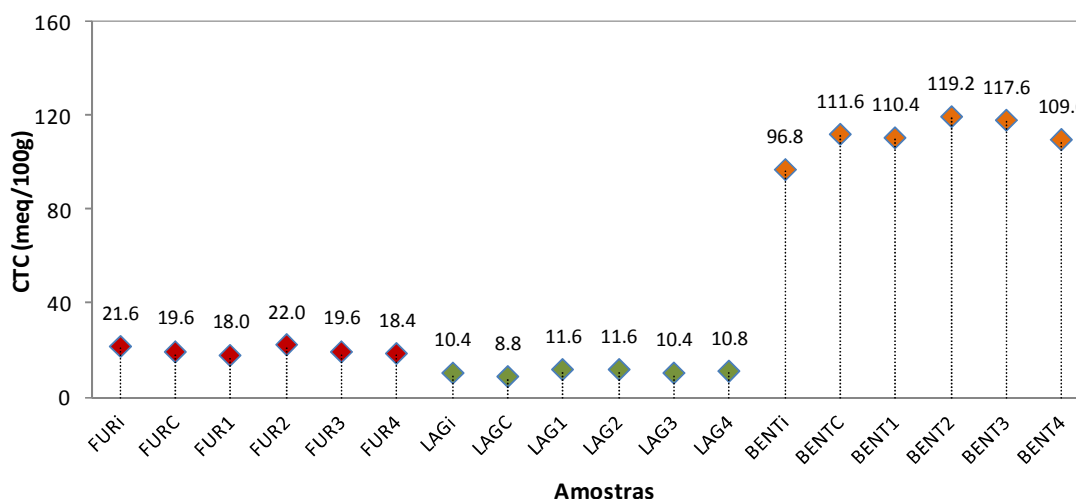


Fig. 6.22 – Capacidade de troca catiónica para as lamas iniciais (i) e após maturação.

Relativamente aos catiões de troca (Fig. 6.23), verifica-se que, para as amostras açorianas, o Na é o catião de troca presente em maior concentração. Registou-se, no final do processo de maturação, um aumento da concentração dos catiões de troca Na, K e Ca.

As amostras da série bentonítica são naturalmente enriquecidas no catião de troca Ca. Após maturação verificou-se um aumento da concentração dos catiões de troca Na, K e Mg.

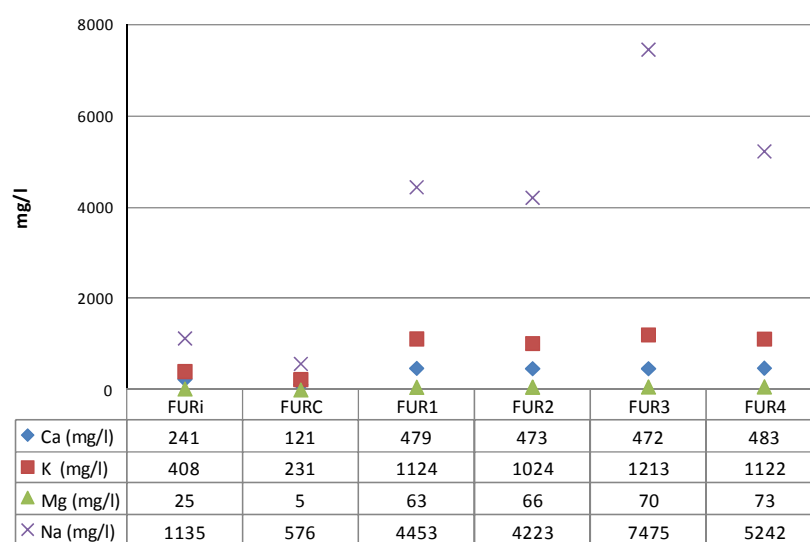


Fig. 6.23a – Resultados da determinação dos catiões de troca para as lamas iniciais (i) e após maturação.

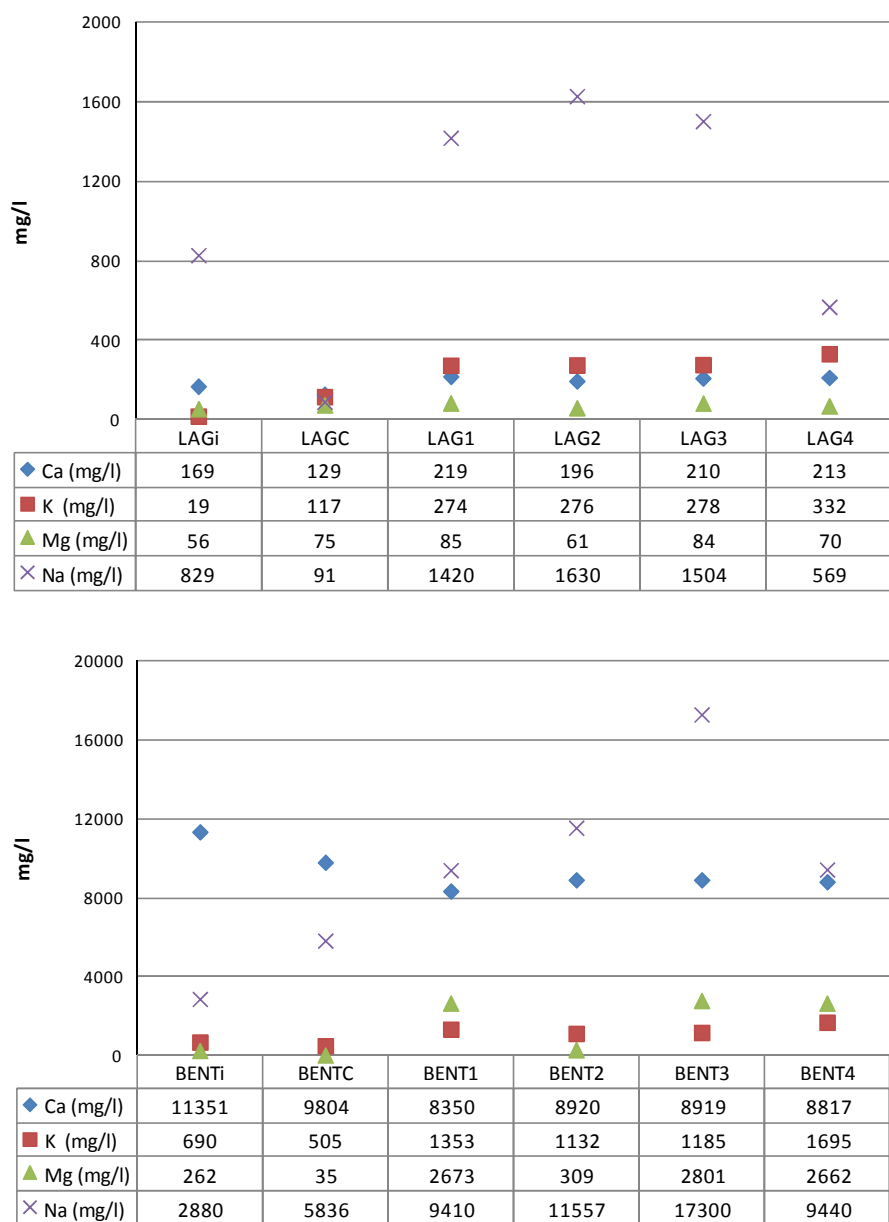


Fig. 6.23b – Resultados da determinação dos catiões de troca para as lamas iniciais (i) e após maturação.

6.4.2.6. Ensaios Físicos

Os ensaios de expansibilidade, índice de plasticidade, tempo de arrefecimento e índice de abrasividade foram determinados segundo os procedimentos apresentados no *Capítulo 3*.

Consultando a Tabela 6.17, verifica-se que as amostras maturadas das séries das Furnas e da Lagoa apresentam, na generalidade, valores de expansibilidade inferiores comparativamente com

a amostra inicial. Os valores obtidos para o tempo de arrefecimento foram superiores para as amostras das séries das Furnas e da Lagoa e mantiveram-se a rondar os 20 minutos para as amostras bentoníticas.

Tabela 6.17 – Resultados de ensaios físicos realizados nas amostras iniciais e após maturação.

Amostras	ENSAIOS						
	Expansibilidade	Índice de Plasticidade			Tempo de Arrefecimento	Superfície Específica	Índice de Abrasividade
	(%)	LL(%)	LP(%)	LL-LP	(min)	(m ² /g)	(g/m ²)
FURFT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25.5	n.d.
FURi	10.4	82.7	52.9	29.7	10.5	34.3	331.1
FURC	10.0	87.2	57.4	29.7	13.5	32.8	238.7
FUR1	8.3	73.1	51.7	21.4	13.0	31.3	392.1
FUR2	8.0	77.2	43.5	33.7	12.5	25.2	420.3
FUR3	8.7	73.8	46.5	27.3	12.5	23.0	354.1
FUR4	3.8	68.2	50.2	17.9	14.0	26.1	415.1
LAGFT	14.1	n.d.	n.d.	n.d.	12.0	11.4	n.d.
LAGi	17.6	49.7	34.2	15.5	11.5	12.4	1517.4
LAGC	13.0	47.7	33.1	14.7	9.5	7.5	869.5
LAG1	18.1	46.8	33.1	13.7	13.5	10.5	1040.0
LAG2	13.0	44.6	33.6	10.9	17.5	12.5	1068.9
LAG3	12.5	48.7	33.7	15.0	15.0	10.6	773.1
LAG4	17.3	47.3	32.6	14.6	16.0	14.8	967.87
BENTFT	32.8	n.d.	n.d.	n.d.	14.0	76.4	n.d.
BENTi	36.9	100.7	48.5	52.2	19.5	89.3	314.8
BENTC	50.3	114.8	54.7	60.1	17.5	91.4	252.5
BENT1	40.7	103.0	48.7	54.3	20.0	80.9	286.6
BENT2	46.7	119.8	53.5	66.2	18.5	83.0	229.5
BENT3	47.4	92.9	45.6	47.3	19.5	76.9	272.1
BENT4	47.4	112.8	47.0	65.8	17.0	78.8	245.9

FUR – Furnas; LAG – Lagoa; BENT – Bentonite; FT – Fracção total; i – inicial; C – Controlo; LL – Limite de Liquidez; LP – Limite de Plasticidade; n.d. – não determinado.

No que concerne o índice de plasticidade, as amostras maturadas da série da Lagoa registam um decréscimo contrariamente ao verificado para as amostras bentoníticas. De acordo com o índice de plasticidade de Atterberg para solos (*Capítulo 3*), as amostras apresentam características de medianamente plásticas a altamente plásticas (amostras da série da Lagoa) a altamente plásticas (amostras da série das Furnas e bentoníticas). Segundo o diagrama de Casagrande, as amostras da série das Furnas e as amostras bentoníticas estudadas apresentam uma alta plasticidade ($LL > 50\%$), as amostras da série da Lagoa revelaram valores próximos mas inferiores a 50% . Atendendo à classificação de solos estabelecida por Jenkins (Gomes, 2002), todas as amostras maturadas são

consideradas plásticas, uma vez que apresentam valores de LP > 15 %, sendo as amostras das séries das Furnas e da bentonite as mais plásticas (valores de LP mais elevados).

As amostras da série da bentonite apresentam os melhores registos no que respeita aos ensaios apresentados: maior expansibilidade, índice de plasticidade, tempos de arrefecimento e menor índice de abrasividade, tendo em vista a aplicação em peloterapia.

Na Tabela 6.19 são apresentados os resultados estatísticos das amostras maturadas com água mineral obtidos para alguns ensaios físicos e químicos e comparação com os valores obtidos antes do início da maturação (amostra inicial).

Tabela 6.18 - Comparação entre as amostras iniciais e as amostras maturadas no que respeita algumas propriedades físicas e químicas.

		pH	CTC (meq/ 100g)	CT (mg.l ⁻¹)				Ensaio Físicos					
				Ca	K	Mg	Na	Exp (%)	IP	TA (min)	SE m²/g	IA (g/m²)	
FURNAS	Fracção total	2.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25.5	Nd	
	Inicial	2.1	21.6	241	408	25	1135	10.4	29.7	10.5	34.3	331.1	
	FURC	2.3	19.6	121	231	5	576	10.0	29.7	13.5	32.8	238.7	
	Maturadas	Mínimo	7.5	18.0	472	1024	63	4223	3.8	17.9	12.5	23.0	354.1
		Média	7.8 ↗	19.5 ↘	477 ↗	1121 ↗	68 ↗	5348 ↗	7.2 ↘	25.1 ↘	13.0 ↗	26.4 ↘	395.4 ↗
		Máximo	8.1	22.0	483	1213	73	7475	8.7	33.7	14.0	31.3	420.3
		D.P.	0.3	1.8	5	77	4	1483	2.3	6.9	0.7	3.5	30.1
LAGOA	Fracção total	3.3	nd	130	42	48	66	14.1	nd	12.0	11.4	nd	
	Inicial	3.3	10.4	169	19	56	829	17.6	15.5	11.5	12.4	1517.4	
	LAGC	0.9	8.8	129	117	75	91	13.0	14.7	9.5	7.5	869.5	
	Maturadas	Mínimo	1.1	10.4	196	274	61	569	12.5	10.9	13.5	10.5	773.1
		Média	1.2 ↘	11.1 ↗	210 ↗	290 ↗	75 ↗	1281 ↗	15.2 ↘	13.6 ↘	15.5 ↗	12.1 ≈	962.5 ↘
		Máximo	1.3	11.6	219	332	85	1630	18.1	15.0	17.5	14.8	1068.9
		D.P.	0.1	0.6	10	28	12	482	2.9	1.8	1.7	2.0	133.2
BENTONITE	Fracção total	nd	nd	10986	714	2832	2868	32.8	nd	14.0	76.4	nd	
	Inicial	nd	96.8	11351	690	262	2880	36.9	52.2	19.5	89.3	314.8	
	BENTC	9.0	111.6	9804	505	35	5836	50.3	60.1	17.5	91.4	252.5	
	Maturadas	Mínimo	8.8	109.6	8350	1132	309	9410	40.7	47.3	17.0	76.9	229.5
		Média	8.9 ≈	114.2 ↗	8752 ↘	1341 ↗	2111 ↗	11927 ↗	45.6 ↗	58.4 ↗	18.8 ↘	79.9 ↘	258.5 ↘
		Máximo	8.9	119.2	8920	1695	2801	17300	47.4	66.2	20.0	83.0	286.6
		D.P.	0.1	4.9	272	254	1203	3721	3.2	9.3	1.3	2.6	25.6

C – Controlo; D.P. – Desvio Padrão; CTC – Capacidade de Troca Catiónica; CT – Catiões de Troca; Exp – Expansibilidade; IP – Índice de Plasticidade; TA – Tempos de Arrefecimento; SE – Superfície Específica; IA – Índice de Abrasividade; nd – não determinado; ↗ (aumento), ↘ (decréscimo), ≈ (valor aproximado) do valor médio exibido pelas amostras maturadas quando comparadas com a amostra inicial.

A tabela resumo permite aferir que as maiores modificações induzidas pela maturação se traduzem num aumento a nível dos catiões de troca para a generalidade das amostras, um aumento no pH das amostras da série das Furnas e aumento nos tempos de arrefecimento para as amostras açorianas.

6.4.2.7. Identificação e Quantificação Relativa de Microalgas

O método aplicado para a identificação e quantificação relativa de diatomáceas está de acordo com o procedimento descrito no *Capítulo 3*.

Macroscopicamente foi visível, principalmente nos tanques de amostras da série das Furnas e amostras bentoníticas sem agitação, a evolução de um manto de coloração esverdeado/acastanhado dourado ao longo da maturação (Fig 6.24). Apesar da composição do inóculo ser semelhante para todas as amostras sujeitas a maturação, com excepção das amostras de controlo, a observação de preparações extemporâneas e definitivas das amostras no final da maturação permitiu verificar diferenças no que concerne à composição biótica das amostras.



Fig. 6.24 – Superfície da amostra de bentonite 1 no final do processo de maturação.

A observação microscópica revelou a existência de diatomáceas principalmente pertencentes ao género *Nitzschia* Hassal (Fig.6.25a), tanto nas amostras da série das Furnas como nas amostras da série da bentonite. Na generalidade das amostras bentoníticas registou-se ainda a presença de cianobactérias [pertencentes aos géneros *Gloeotheca* (Fig.6.25b), *Lyngbya* e *Nostoc*] e, em algumas amostras, euglenóides pertencentes à espécie *Euglena mutabilis* (Fig.6.25c). As amostras

da série das Furnas revelaram uma comunidade composta essencialmente por diatomáceas e euglenóides fotossintéticos (pertencentes à espécie *Euglena mutabilis*). Ao contrário do registado para os restantes materiais, as amostras da série da Lagoa não apresentaram comunidade biológica com vitalidade.

A espécie *Euglena mutabilis* Schmitz é reconhecida por várias investigações como um taxon tolerante à acidez e concentração em metais (Lessmann et al., 1999; Sabater & Buchaca, 2003). Apesar do pH óptimo destes organismos ser de 3.0-3.5, estes podem ocorrer em ambientes com pH superiores (Novis & Harding, 2007). As cianobactérias são comumente associadas a fontes termais ácidas (Ionescu et al., 2007; Novis & Harding, 2007).

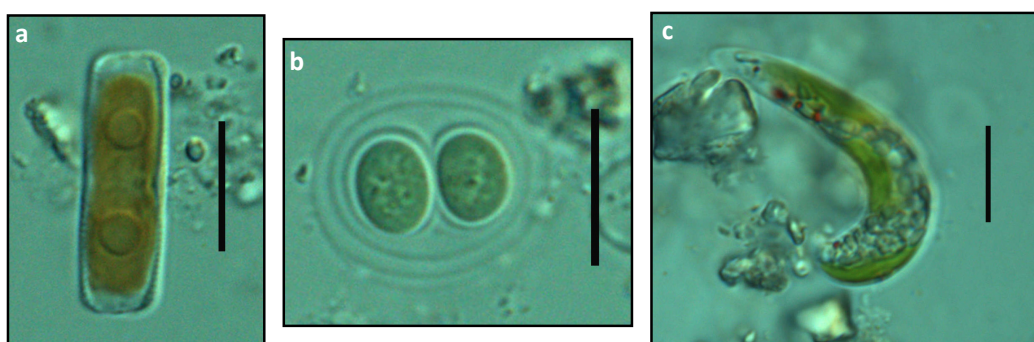


Fig. 6.25 a - c - Fotografias em microscopia óptica de alguns espécimes presentes em amostras maturadas, em preparação extemporânea. a) *Nitzschia* sp. presente na amostra FUR1; b) *Gloeotheca* sp. presente na amostra BENT1; c) *Euglena* sp. presente na amostra BENT1. Escala =10 µm.

6.4.2.7.1 Taxa Dominantes

Os resultados da identificação e quantificação relativa das diatomáceas, por géneros, nos diversos tanques, são apresentados na Tabela 6.19. A listagem completa dos taxa identificados nas amostras assim como a sua quantificação relativa podem ser consultados na Tabela A15 (Anexo XV). A composição biológica do inóculo contempla a existência de 13 espécies pertencentes a nove géneros, sendo os mais representativos o género *Nitzschia* Hassal com abundância relativa de 72.1 % e a espécie *Nitzschia* cf. *thermalis* (Küt.) Auerswald in Rabenhorst var. *minor* (Hilse) Grunow a mais abundante com 71.1 %. Foram analisadas amostras vivas do material maturado no final do processo tendo sido verificada a existência de vitalidade dos organismos nas amostras da série das Furnas e bentoníticas, exceptuando nestas últimas a amostra controlo.

Tabela 6.19 - Comunidade diatomológica do inóculo e das lamas vulcânicas após a maturação.

PRINCIPAIS GÊNEROS		LAMAS VULCÂNICAS									
	Inóculo	FURC	FUR1	FUR2	FUR3	FUR4	BENTC	BENT1	BENT2	BENT3	BENT4
<i>Achnantheidium</i> Kützing	-	-	◊	-	-	◊	-	-	-	-	-
<i>Amphora</i> Ehrenberg	◊	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Aulacoseira</i> Thwaites	-	◊	◊	◊	◊	◊	-	-	-	-	-
<i>Diadesmis</i> Kützing	-	-	-	-	-	◊	-	-	-	-	-
<i>Diatoma</i> Bory de St. Vincent	◊	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Eolimna</i> Lange-Bertalot & Schiller	◊	-	-	◊	◊	-	-	-	-	-	-
<i>Eunotia</i> Ehrenberg	◊	-	-	◊	-	◊	-	-	-	-	-
<i>Fragilaria</i> Lyngbye	◊	-	◊	◊	◊	-	-	-	-	-	-
<i>Gomphonema</i> Ehrenberg	-	◊	-	-	◊	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula</i> Bory	◊	-	-	◊		◊	-	-	-	-	-
<i>Nitzschia</i> Hassal	♦♦	♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦	-	♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦	♦♦♦
<i>Pinnularia</i> Ehrenberg	◊◊	-	-	-	◊	◊	-	-	◊	◊	◊
<i>Planothidium</i> Round & Bukhtiyarova	◊	◊	-	◊	-	◊	-	-	◊	-	-
<i>Rhopalodia</i> Müller	-	-	-	-	-	-	-	◊	-	◊	-

◊ <5%;◊◊ 5-20%; ♦20-50%;♦♦ 50-85%; ♦♦♦ >85%; C - controlo; 1, 2, 3, 4 – amostras sujeitas a diferentes condições de maturação.

As amostras maturadas da série das Furnas revelaram maior número de espécies e de géneros face às amostras bentoníticas. No caso das amostras da série das Furnas, a composição diatomológica é dominada pela espécie *Nitzschia* cf. *thermalis* (Küt.) Auerswald in Rabenhorst var. *minor* (Hilse) Grunow (quantificação superior a 92.8 %), já caracterizada anteriormente (Figs. 6.26 e 6.27).

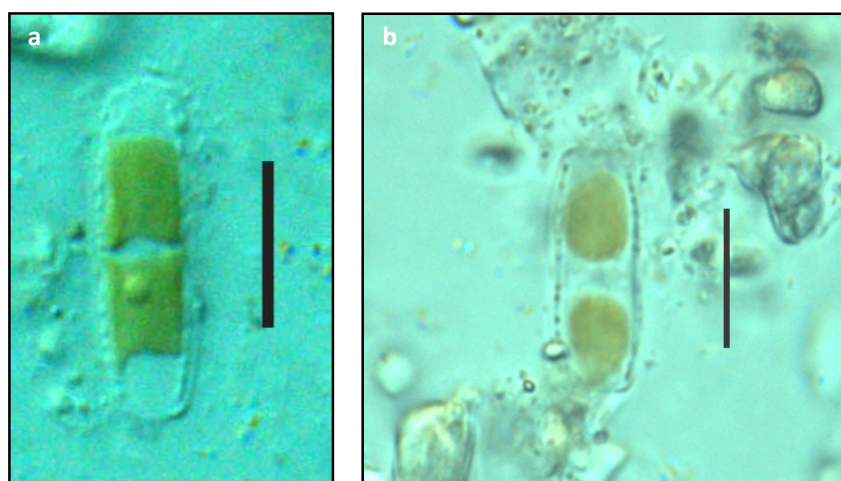


Fig. 6.26 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação temporária de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* presente na amostra FUR4 (a) e FUR1 (b) no final da maturação. Escala = 10 µm.

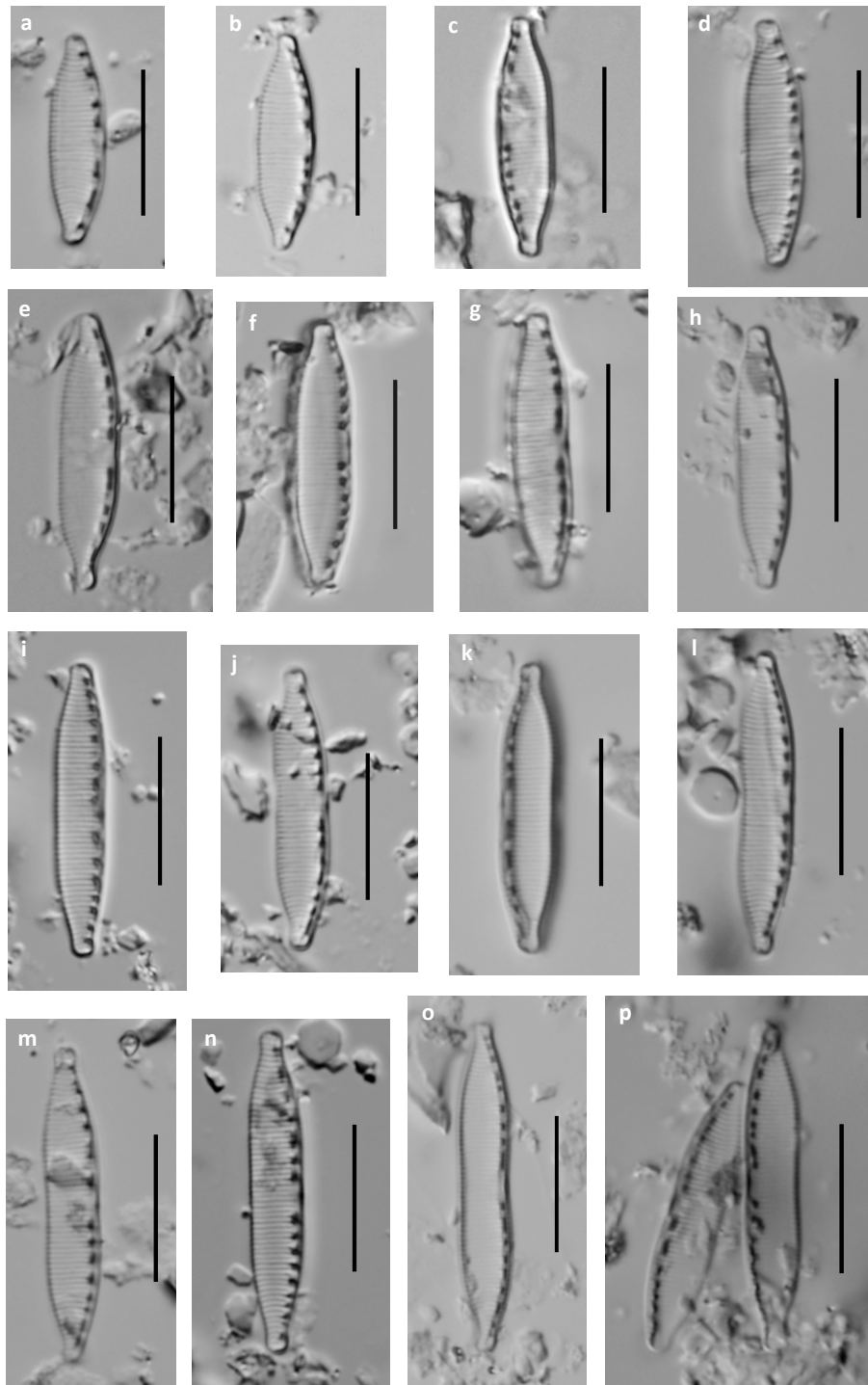


Fig. 6.27 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação definitiva de *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* presente na amostra FUR4 no final da maturação. Escala = 10 µm.

No caso das amostras bentoníticas, a composição diatomológica é dominada pela espécie *Nitzschia communis* Rabenhorst (quantificação superior a 75 %) (Figs. 6.28 e 6.29). Além do género dominante *Nitzschia* Hassal, os géneros *Pinnularia* Ehrenberg e *Aulacoseira* Thwaites foram identificados em metade das amostras analisadas. Todos os restantes taxa foram detectados em menos de cinco amostras maturadas.

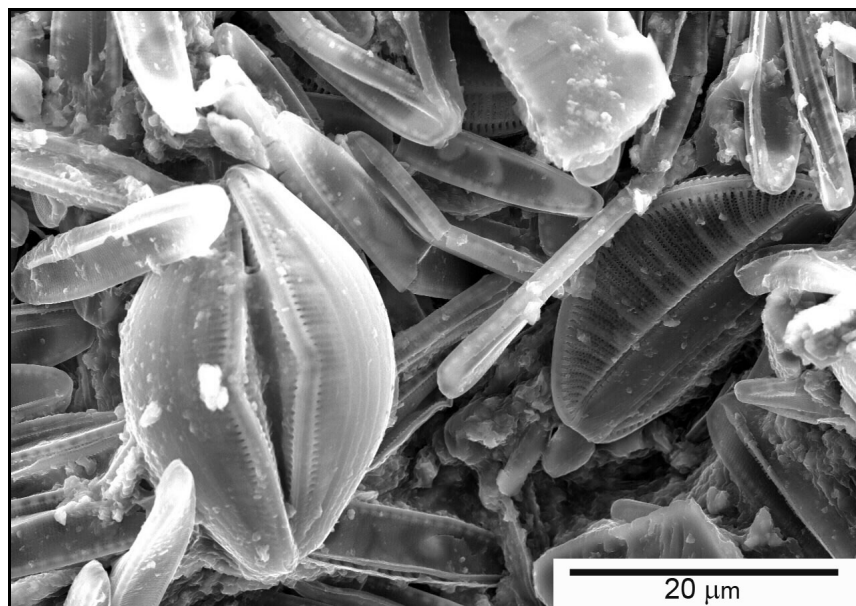


Fig. 6.28 - Fotografias em Microscopia Electrónica de Varrimento (Hitachi, S4100) de uma porção da superfície de uma amostra bentonítica após maturação evidenciando a abundância de diatomáceas pertencentes principalmente às espécies *Nitzschia communis* Rabenhorst e *Rhopalodia brebissonii* Krammer.

A espécie *Nitzschia communis* Rabenhorst havia já sido observada numa água termal de São Miguel (água das Quenturas), tal como descrito no *Capítulo 5* da presente dissertação. Esta espécie foi identificada em locais de pH 8.0 (Owen et al., 2008), o que se encontra em concordância com a classificação de Van Dam (1994) que considera este taxon alcalifílico. No entanto, na revisão de diatomáceas encontradas em ambientes ácidos levados a cabo por DeNicola (2000) este taxon é referido como abundante num estudo de Sheath et al. (1982) num ambiente de pH 1.8-3.5. Este taxon foi identificado em várias fontes termais (Villeneuve & Pienitz, 1998; Owen et al., 2008). Organismos pertencentes à espécie *Nitzschia communis* Rabenhorst foram também descritos por Manguin (1942) num estudo sobre diatomáceas dos Açores e são caracterizados como cosmopolitas e colonizadores de ambientes com pH que varia de 4.3 a 8.2.

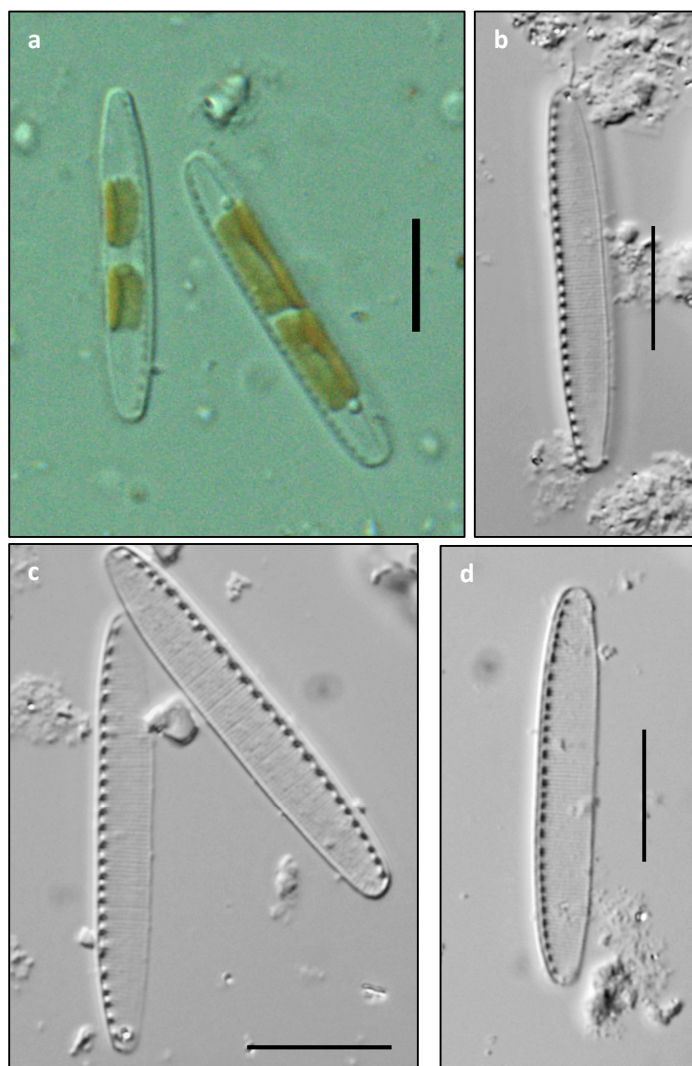


Fig. 6.29 - Fotografia em microscopia óptica (Zeiss Axioplan 2, Carl Zeiss com câmara DP70 Olympus) da preparação temporária (a) e definitiva (b-d) de *Nitzschia communis* presente na amostra BENT1 no final da maturação. Escala = 10 μm .

6.4.2.8. Análise Bacteriológica

6.4.2.8.1. Coliformes Totais

A Fig. 6.30 permite visualizar o conteúdo em coliformes totais para as diferentes amostras no final da maturação (aos 120 dias). A base de dados da análise bacteriológica das lamas e matérias-primas pode ser consultada na Tabela A16 (Anexo XVI). A metodologia associada à determinação de coliformes totais pode ser consultada no *Capítulo 3*.

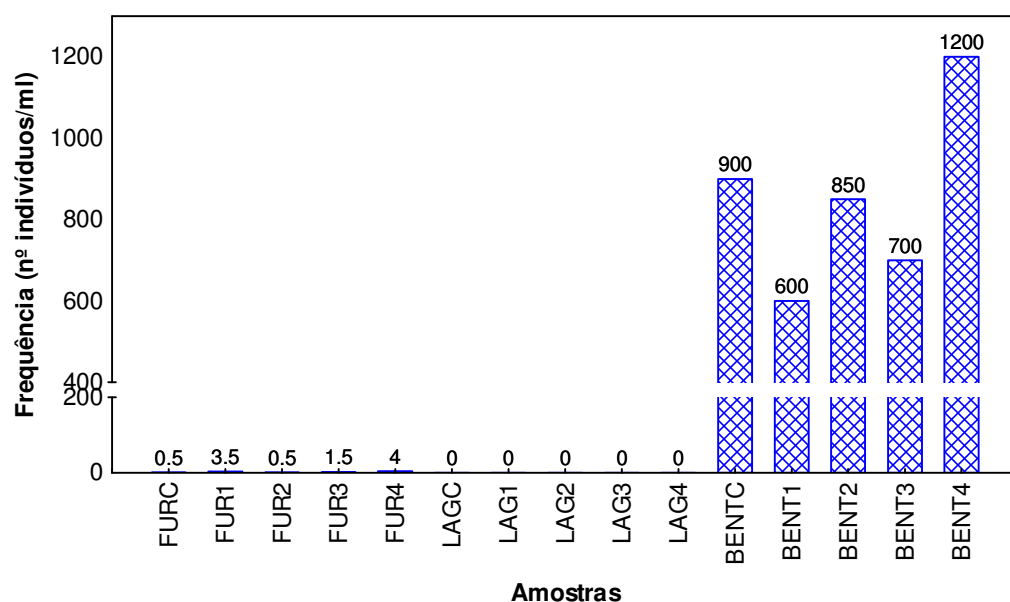


Fig. 6.30 – Teor em coliformes totais nas amostras no final do processo.

Este estudo revelou capacidade de colonização de lamas vulcânicas açorianas durante o processo de maturação, principalmente para as amostras bentoníticas. O conteúdo em coliformes totais, no final do processo de maturação, foi mais elevado nas amostras bentoníticas, tendo sido registada, quando detectada, reduzida presença destes microrganismos nas amostras açorianas. A proveniência destes é atribuída ao contributo inicial já presente, principalmente no inóculo e amostras bentoníticas, conforme apresentado na Tabela 6.20.

Tabela 6.20 – Conteúdo em coliformes totais e microrganismos cultiváveis a 37 °C e 22 °C dos materiais utilizados para a maturação.

Amostra	Coliformes totais (p/ ml)	Microrganismos totais (p/ ml)	
		37 °C	22 °C
Água das Furnas	0.78	3.5	0
Água do Balneário	0.02	0	0
Inóculo	1382.5	652	inc.
FURNAS i	10.5	1.5	13.5
LAGOA i	1	1.5	2.5
BENTONITE i	834	inc.	1406

i – inicial; inc. – incontável.

6.4.2.8.2. Microrganismos Cultiváveis a 22 °C e a 37 °C

Os resultados da contagem de microrganismos cultiváveis (Figs. 6.31 e 6.32) permitem estabelecer um padrão de conteúdo e de evolução, quando comparada a determinação de microrganismos cultiváveis a 37 °C e a 22 °C, para um mesmo tipo de material maturado.

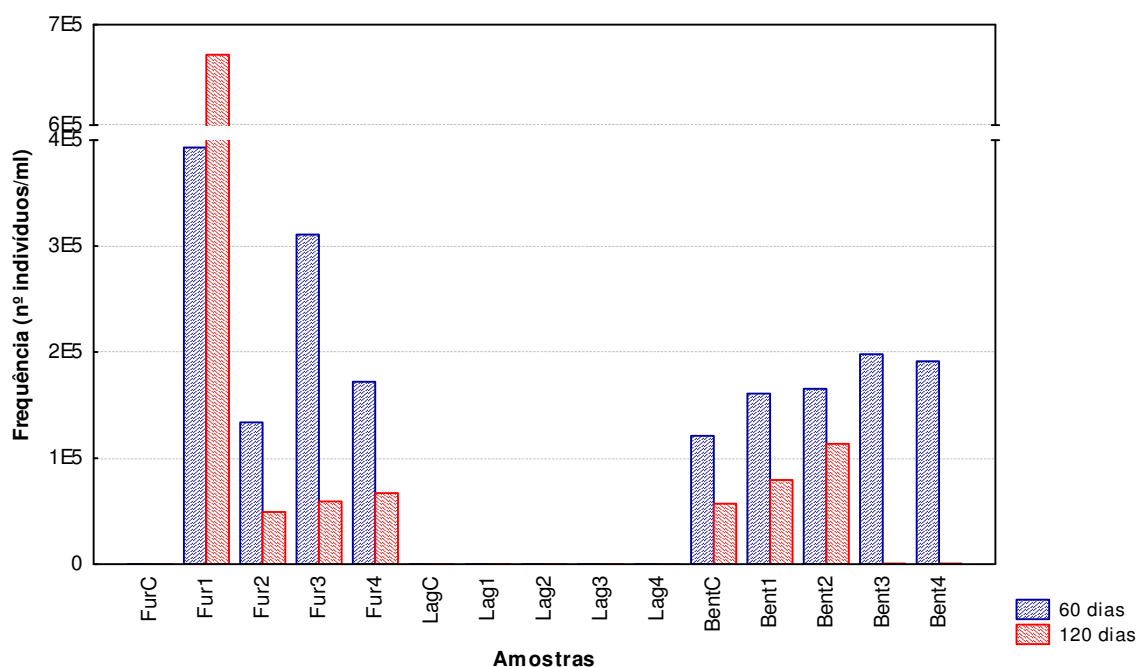


Fig. 6.31 – Quantificação de microrganismos totais a 37 °C nas amostras submetidas a maturação a meio (60 dias - 09/06/2010) e final (120 dias - 09/08/2010) do processo.

As amostras das séries da bentonite e das Furnas revelaram abundância de microrganismos, contrariamente às amostras da série da Lagoa. No final do processo de maturação, as amostras da série das Furnas apresentaram, na generalidade das amostras maturadas, maior conteúdo em microrganismos cultiváveis, em especial, a amostra FUR1 (sujeita a condições de luz natural, sem agitação). As amostras bentoníticas (BENTC, BENT1 e BENT2) revelaram maior conteúdo em microrganismos cultiváveis tanto a 37 °C como a 22 °C, revelando o contributo inicial da amostra. No final do processo, as amostras sujeitas a luz artificial revelaram menor conteúdo nestes organismos, quando comparadas com as restantes amostras.

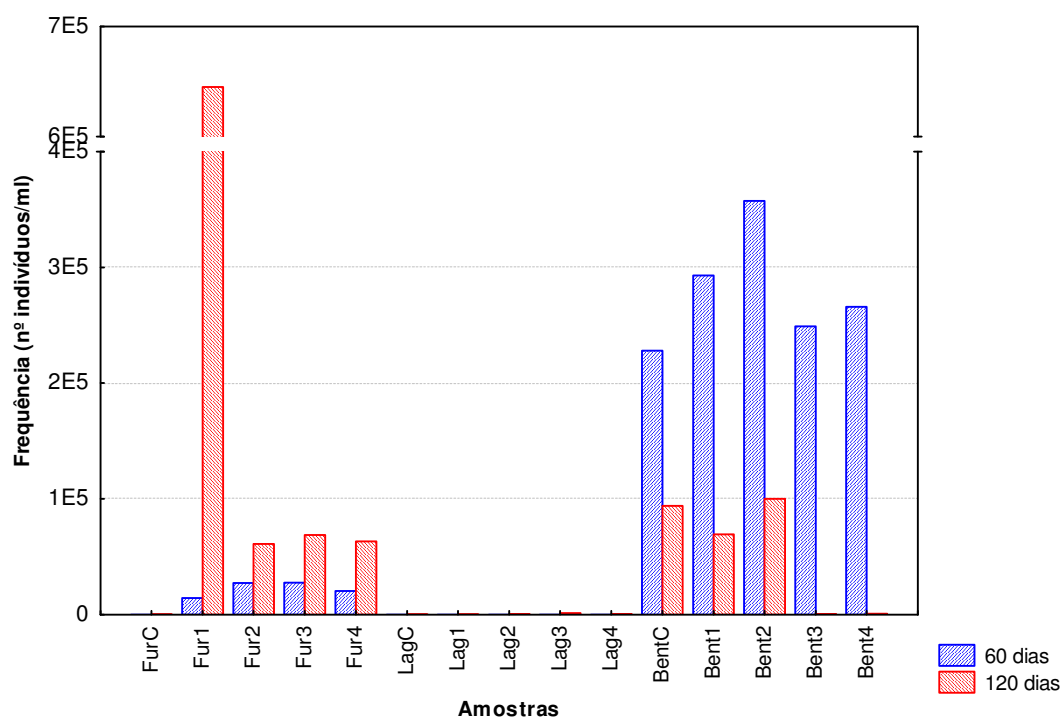


Fig. 6.32 – Quantificação de microrganismos totais a 22 °C nas amostras submetidas a maturação a meio (60 dias - 09/06/2010) e final (120 dias - 09/08/2010) do processo.

6.4.3. Discussão de Resultados e Conclusões

O segundo ensaio de maturação contemplou a mistura de duas lamas açorianas, seleccionadas no ensaio anterior, e um material bentonítico com água mineral de São Miguel. Foi testado um material bentonítico, diferente das matérias-primas vulcânicas, no sentido de analisar a influência da composição mineralógica e química na maturação e como hipótese de validação de um material que pudesse, numa fase posterior, ser misturado com um pelóide de São Miguel e melhorasse as suas características. As condições de maturação aplicadas neste ensaio, nomeadamente, maior tempo de maturação, presença de luz, com ou sem agitação bimensal e materiais com granulometria fina decorreram da análise efectuada aos resultados do anterior ensaio.

A selecção da água mineral para a maturação baseou-se principalmente nos critérios de proximidade/facilidade de acesso e do facto desta ter sido a água termal de abastecimento ao antigo balneário das Furnas. A água mineral apresenta ainda algumas características químicas que poderão beneficiar as propriedades do pelóide, tais como: pH superior a 7 e conteúdo em alguns elementos importantes para a prática de peloterapia como o Ca, K e Na. Apesar do seu potencial nocivo há metais e outros elementos químicos que desempenham, nas baixas concentrações a

que são requeridos, uma acção vital para a vida dos organismos. Elementos tais como Mn, Fe, Ni, Cu e Zn são essenciais para o normal desenvolvimento do metabolismo dos seres vivos. Os dados geoquímicos revelam, ainda, que é uma água de carácter bicarbonatada sódica. Quando comparados os teores em elementos vestigiais e terras raras obtidos com os limites máximos estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (2011) para a concentração de certos elementos na água para consumo, verifica-se que a água mineral utilizada na maturação apresenta um valor muito superior ao recomendado no que concerne os elementos As e Sb. No final da maturação, o contributo químico da água conduziu ao enriquecimento das amostras em As, sendo os teores obtidos superiores ao admitido pela Health, Canada (2009). Estudos deveriam ser desenvolvidos no sentido de averiguar a biodisponibilidade e especiação química deste elemento nas amostras.

A projecção da ACP aplicada aos dados geoquímicos (resultados da análise FRX) posicionou as amostras das séries da Lagoa, das Furnas e bentoníticas em quadrantes distintos. Adicionalmente, verificou-se um ligeiro distanciamento das amostras iniciais e de controlo das amostras maturadas o que evidencia que a maturação induziu ligeiras alterações geoquímicas.

As fases sólidas sujeitas a maturação apresentam um elevado conteúdo em fracção argilosa (<2 µm) embora a composição mineralógica destas fases seja distinta consoante se trate de amostras açorianas ou de bentonite. No caso das lamas vulcânicas de São Miguel, o principal mineral argiloso é a caulinite, no entanto, outras fases mineralógicas foram detectadas também em abundância. Pelo contrário, na bentonite, a esmectite é o constituinte mineral argiloso e esta domina claramente sobre as restantes fases minerais. Em ambos os casos, a composição mineralógica é favorável à aplicação em peloterapia estando mesmo concordante com os estudos que reportam o uso da esmectite ou caulinite como principais minerais argilosos em uso em Spas (Ferrand & Yvon, 1991; Veniale et al., 1997; Summa & Tateo, 1998; Cara et al., 2000a, b; Carretero, 2002).

Na Tabela 6.21 são apresentados dados recolhidos da bibliografia de pelóides em uso em Spas espanhóis e italianos, os resultados obtidos para as amostras comerciais e os dados médios obtidos para as amostras resultantes do segundo ensaio de maturação. São apresentados dados relativos à composição mineralógica (fases minerais superiores a 10 % da mineralogia total, quando tal é fornecido), composição química (elementos maiores, menores, vestigiais e terras raras) e resultados de outros ensaios complementares.

Tabela 6.21 – Comparação entre os resultados obtidos no segundo ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas).

		AMOSTRAS MATURADAS (2ºENSAIO)			AMOSTRAS COMERCIAIS ANALISADAS					PELÓIDES EM USO EM SPAS ITALIANOS			PELÓIDES EM USO EM SPAS ESPANHÓIS ^(d)						
		Furnas	Lagoa	Bent	Mín	Máx	C2	C17	C18	C19	Benet (a)	Calda (b)	Capp (c)	Archena	Arnedillo	Caldas de Boi	El Raposo	Lo Pagán	
FASES MINERAIS (MAIS DE 10%)	Quartzo	*		*	*		*(12%)	*(14%)	*(29%)	*(36%)	*	*(27%)	*(21%)	*(10%)		*(10%)	*(10%)	*(9%)	
	Feldspatos	*	*	*	*						*	*(10%)	*(11%)						
	Alunite	*	*																
	Pirite		*																
	M-M	*																	
	Calcite			*	*		*(28%)		*(13%)	*(13%)	*(17%)		*(23%)	*(30%)		*(15%)	*(20%)	*(40%)	
	Dolomite				*														
	Zeólitos										*								
	Illite				*		*(11%)				*(28%)		*(19%)	*(32%)		*(17%)	*(19%)	*(35%)	
	Caulinite	*	*		*		*(51%)	*(11%)											
	Esmectite	*		*			*(22%)	*(20%)	*(25%)	*(11%)	*				*	*(23%)	*(21%)	*(45%)	
Illite-Esmectite										*(17%)									
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SiO ₂ (%)	66.03	49.53	50.60	8.32	62.63	34.06	51.44	62.61	62.63	58.93	52.02	44.14	51.12	39.35	19.38	39.73	18.41	
	Al ₂ O ₃ (%)	14.81	20.47	17.05	2.94	36.59	12.80	17.31	15.76	15.77	18.00	13.78	11.93	5.25	12.24	3.85	10.08	3.58	
	Fe ₂ O ₃ (%)	1.88	5.11	9.14	0.83	6.66	6.21	6.66	5.45	5.41	4.43	5.78	5.27	1.70	5.24	1.88	4.49	1.72	
	MnO (%)	0.05	0.05	0.17	<LD	0.20	0.03	0.20	0.07	0.07	0.09	0.08	0.07	0.03	0.61	0.03	0.06	0.02	
	MgO (%)	0.31	0.11	3.52	0.37	5.48	0.44	2.28	1.03	1.03	2.41	2.66	2.81	22.35	1.35	0.98	1.25	4.06	
	CaO (%)	0.21	0.55	4.65	0.03	29.24	0.30	7.54	3.88	3.84	3.37	9.40	13.89	2.27	18.19	17.56	18.30	26.48	
	Na ₂ O (%)	1.41	2.67	2.27	<LD	11.37	1.09	0.76	0.15	0.23	0.99	0.83	0.66	1.86	0.58	0.30	0.32	4.34	
	K ₂ O (%)	2.49	4.72	1.36	0.21	4.11	0.61	2.38	3.23	3.2	1.65	2.22	2.03	1.07	2.57	0.57	1.52	1.10	
	TiO ₂ (%)	1.16	1.81	2.49	0.12	1.25	0.61	0.75	0.76	0.76	0.54	0.65	0.58	0.32	0.44	0.26	0.55	0.22	
	P ₂ O ₅ (%)	0.13	0.31	1.13	0.02	0.36	0.12	0.14	0.13	0.13	0.06	0.14	0.15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
	Perda ao Rubro (%)	11.53	14.68	7.64	6.9	62.3	36.27	10.56	6.93	6.93	9.50	12.47	18.48	13.95	19.29	53.84	23.60	37.66	
	SO ₃ (%)	4.17	5.85	0.32	< LD	7.48	7.48	1.26	0.25	0.25	n.a.	0.19	n.a.	0.07	0.06	1.30	0.10	2.37	
	As (ppm)	58.6	9.5	19.4	<0.5	21.8	3.5	6.5	16.6	21.2	n.a.	4.0	3.4	16.6	29.6	4.4	8.0	6.4	
	B (ppm)	143	35	156	<20	39	<LD	39	<LD	<LD	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
	Ba (ppm)	22	40	79	6	208	33	170	171	208	n.a.	n.a.	n.a.	147.7	799.0	204.5	587.9	159.2	
	Cd (ppm)	<LD	0.2	<LD	<0.1	0.8	0.1	<0.1	0.2	0.1	n.a.	0.5	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
	Co (ppm)	0.3	6.5	10.8	0.1	15.0	11.2	15.2	10.9	13.6	n.a.	n.a.	n.a.	5.1	16.8	5.7	14.6	4	
	Cr (ppm)	5	4	2	<1	33	7	30	28	33	n.a.	n.a.	n.a.	14.6	68.2	50.5	65.4	42.3	
	Cu (ppm)	6.5	12.5	4.7	1.1	240.8	22.3	41.6	24.2	28.1	n.a.	27.0	24.0	11.5	52.3	14.5	29.2	24.7	
Ga (ppm)	5	6	10	<1	9	2	9	7	9	n.a.	n.a.	n.a.	6.9	16.3	6.9	12.8	5.9		
Hg (ppm)	0.42	1.49	0.02	<0.01	0.93	0.93	0.12	0.09	0.05	n.a.	0.05	<0.02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

Bent – Bentonite; Min – Valor Mínimo; Máx – Valor Máximo; LD – Limite de Detecção; n.a. – não apresentado; ^(a) Pelóides do spa de Benetutti (Norte Sardenha) (Cara et al., 2000), ^(b) Pelóides do Spa de Calda (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998), ^(c) Pelóides do Spa de Cappetta (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998); ^(d) Carretero et al.,2010.

Tabela 6.21 (continuação) – Comparação entre os resultados obtidos no segundo ensaio de maturação e dados de referência (amostras comerciais analisadas na presente investigação e pelóides em uso internacionalmente em Spas).

		AMOSTRAS MATURADAS (2ºENSAIO)			AMOSTRAS COMERCIAIS ANALISADAS						PELÓIDES EM USO EM SPAS ITALIANOS			PELÓIDES EM USO EM SPAS ESPANHÓIS ^(d)				
		Furnas	Lagoa	Bent	Mín	Máx	C2	C17	C18	C19	Benet (a)	Calda (b)	Capp (c)	Archena	Arnedillo	Caldas de Boi	El Raposo	Lo Pagán
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	La (ppm)	32	12	61	<1	24	9	24	21	24	n.a.	n.a.	n.a.	15.9	43.1	14.9	37.9	17.8
	Mo (ppm)	3.9	6.4	0.3	<0.1	1.5	1.2	1.1	1.5	1.5	n.a.	n.a.	n.a.	<LD	2.9	4.4	<LD	3.1
	Ni (ppm)	3.4	7.6	2.2	0.3	32.0	12.7	32.0	25.4	31.4	n.a.	58.0	67.0	3.4	50.8	21.1	35.1	20
	Pb (ppm)	5.9	9.0	2.6	1.8	74.7	13.5	11.1	20.1	28.6	n.a.	14.0	8.5	10.9	37.0	24.6	33.3	37.5
	Sb (ppm)	0.8	0.8	0.2	<0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5	n.a.	n.a.	<0.05	<LD	4.3	<LD	2.5	2.8
	Sc (ppm)	0.2	0.6	5.5	0.5	5.5	1.6	5.5	4.1	4.6	n.a.	n.a.	n.a.	5.0	10.5	3.0	11.5	2.6
	Sr (ppm)	4	24	112	22	563	28	268	94	86	n.a.	n.a.	n.a.	126.0	247.6	386.7	87.3	1879.0
	Th (ppm)	7.4	8.0	7.3	<0.1	18.3	4.1	6.5	9.0	11.5	n.a.	n.a.	n.a.	5.7	12.8	4.8	8.5	<LD
	V (ppm)	4	7	82	<2	49	7	49	40	41	n.a.	n.a.	n.a.	31.6	90.9	37.7	76.5	41.8
Zn (ppm)	6	17	76	2	96	21	72	71	96	n.a.	109	67	33.1	89.8	56.9	160.4	85.9	
OUTROS RESULTADOS	pH	7.8	1.2	8.9	3.9	9.2	3.9	9.2	8.1	7.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	CTC (meq/100g)	19.5	11.1	114.2	4.8	24.4	15.2	14.0	12.8	12.8	30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Na (mg/l)	5348	1281	11927	0	98132	5500	4244	273	693	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) K (mg/l)	1121	290	1341	82	18083	218	449	132	147	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Ca (mg/l)	477	210	8752	306	24600	1526	16410	13966	12060	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	(CT) Mg (mg/l)	68	75	2111	187	3776	258	600	414	327	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	SE (m²/g)	26.4	12.1	79.9	9.4	73.0	9.4	nd	Nd	nd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Exp (%)	7.2	15.2	45.6	0.8	36.7	30.7	30.9	19.1	12.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	IP	25.1	13.6	58.4	17.0	85.6	53.6	85.6	20.4	17.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	TA (min)	13.0	15.5	18.8	8.0	18.5	18.5	14.0	16.0	14.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
IA (g/m²)	395.4	720.5	258.5	97.4	907.5	362.6	310.2	369.5	355.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	

Bent – Bentonite; Mín – Valor Mínimo; Máx – Valor Máximo; LD – Limite de Detecção; n.a. – não apresentado; ^(a) Pelóides do spa de Benetutti (Norte Sardenha) (Cara et al., 2000), ^(b) Pelóides do Spa de Calda (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998), ^(c) Pelóides do Spa de Cappetta (Sul de Itália) (Summa & Tateo, 1998); ^(d) Carretero et al., 2010.

Quando comparados os resultados obtidos no segundo ensaio de maturação com alguns dados de amostras que poderão servir de referência pode constatar-se que, no que concerne à mineralogia, o quartzo está presente na maioria dos materiais; as amostras açorianas distinguem-se pelo conteúdo em alunite, explicado pelo contexto geológico em que se inserem, e pela presença de caulinite como mineral argiloso. Este último aspecto foi também registado nas amostras C2 e C17, pelóides comerciais mas que contêm, também, um teor em esmectite.

No que respeita à composição química, os pelóides açorianos obtidos no final da maturação revelam maior conteúdo em TiO_2 e em S (havendo também uma certa percentagem na amostra comercial C2 e no pelóide Lo Pagán) e menor teor em Mg, Ca, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, Sr e Zn.

A maturação exerceu um efeito benéfico sobre o pH das amostras da série das Furnas (aumento de 2.4 para 7.8), aproximando este parâmetro ao exibido pelas amostras de referência. Os valores de CTC, de catiões de troca Na e K obtidos para os pelóides açorianos e catião de troca Ca, no caso das amostras da série das Furnas, estão de acordo com os valores apresentados pelas amostras comerciais. Quanto aos teores do catião de troca Mg, apesar de terem sofrido aumento durante a maturação, estes são mais baixos do que os teores de referência, pelo que se poderá conjecturar que um processo de maturação mais prolongado poderia beneficiar os pelóides açorianos.

A composição mineralógica da fase sólida poderá explicar os melhores resultados obtidos em ensaios considerados importantes para um pelóide. Assim, as amostras bentoníticas apresentaram melhores resultados no que concerne aos ensaios de expansibilidade, índice de plasticidade, CTC, catiões de troca e tempos de arrefecimento, quer no início do processo quer no final da maturação onde alguns destes valores ainda foram melhorados. As amostras açorianas revelaram algumas melhorias com o processo de maturação. Foram melhorados os valores de CTC e catiões de troca. Estas modificações parecem ter sido induzidas por interacção com a fase líquida durante o período de mistura, uma vez que as amostras de controlo de cada um dos tipos de lamas apresentam valores inferiores, principalmente no que se refere aos catiões de troca. A CTC e os catiões de troca assim como o tempo de arrefecimento assumem especial importância no âmbito da peloterapia. O processo de maturação permitiu o aumento dos tempos de arrefecimento. Apesar de não se terem alcançado os 20 minutos requeridos idealmente para a aplicação um pelóide deve notar-se que este valor indicativo se refere à aplicação do pelóide coberto e portanto diminuindo a dissipação de energia. No ensaio de determinação dos tempos de arrefecimento adoptado

neste estudo, a medição é efectuada com o material seco, num sistema aberto. Relativamente a outras propriedades físicas, não foram registadas significativas modificações nos materiais açorianos, salienta-se, no entanto, que todo o processo de maturação, assim como alguns dos ensaios, são abertos, não sendo possível o controlo rígido de todas as condições de operacionalidade. Assim, talvez fosse conveniente a execução de réplicas dos tanques e respectiva análise.

A composição mineralógica essencialmente composta pelo mineral argiloso caulinite poderá justificar os valores mais baixos de expansibilidade. Desta forma, uma nova área de investigação poderia ser explorada misturando as amostras açorianas com uma amostra bentonítica, no sentido de averiguar a possibilidade de melhoria de certas qualidades, entre as quais, a expansibilidade. Atendendo a que foram registadas modificações induzidas pela maturação no material bentonítico, e algumas propriedades das amostras açorianas foram ligeiramente alteradas, fica por esclarecer se as amostras açorianas atingiram o seu estado máximo de maturidade estando naturalmente maduras não beneficiando mais com o processo, ou se, como talvez seja mais provável, necessitem de um tempo de maturação mais alargado.

As diferentes condições de luminosidade e agitação testadas na maturação parecem exercer maior influência sobre o desenvolvimento da comunidade biótica do que sobre as características dos materiais, isto porque foi observado o desenvolvimento de biofilme em tanques com luminosidade mas sem agitação e não foi possível estabelecer-se relação com alterações químicas, físicas ou mineralógicas ocorridas durante o processo.

As microalgas que se desenvolveram durante o processo parecem exercer influência sobre o pH do meio. Não será de negligenciar a influência da água mineral nesta alteração, no entanto, as amostras da série das Furnas registaram um aumento de pH ao longo do processo, contrariamente ao que se verificou nas amostras da série da Lagoa em que não foi verificada, microscopicamente, existência de microflora viável e em ambas foi adicionada a água mineral, periodicamente. O valor baixo de pH exibido pelas amostras da série da Lagoa poderá ser a explicação para o não desenvolvimento de qualquer comunidade biológica.

A comunidade biótica que se desenvolveu durante o processo contempla a existência de diatomáceas, principalmente do género *Nitzschia*, o que no contexto da peloterapia poderá ser um factor importante. Nas amostras bentoníticas foi registada ainda a presença de cianobactérias pertencentes aos géneros *Gloeotheca*, *Lyngbya*, *Nostoc* e *Euglena*. As directrizes para a qualidade da água da WHO (2011), referem a produção de toxinas por organismos pertencentes aos géneros *Nostoc* e *Lyngbya*. No entanto, Ishizuka (1997) refere estes microrganismos produtores de SGLs. Apesar da principal via de exposição a estas

substâncias ser através da ingestão e a sua acção estar dependente da concentração em que estão presentes, a exposição dérmica poderá levar à irritação da pele e a reacções alérgicas (WHO, 2011) pelo que seria aconselhável a análise dos produtos metabólicos produzidos pelas espécies pertencentes a estes géneros presentes nas amostras, antes da utilização das mesmas.

O controlo de qualidade microbiológica neste estudo foi efectuado por determinação do teor em coliformes totais no início e final do processo. O não desenvolvimento destes microrganismos em amostras açorianas, apesar de detectada a sua presença no inóculo adicionado, parece indiciar actividade antimicrobiana das lamas face a estes. Em oposição, as amostras bentónicas possibilitaram a manutenção de uma comunidade destes organismos patogénicos. Mais ensaios no sentido de detectar a presença e quantificar outros microrganismos considerados patogénicos deveriam ser efectuados no sentido de salvaguardar a inocuidade dos pelóides.

Para estudos futuros nesta temática, seria interessante o isolamento e cultivo em laboratório das espécies de diatomáceas e cianobactérias mais abundantes na maturação de lamas açorianas para estudo químico dos produtos resultantes da sua actividade metabólica, assim como o estudo da influência/interacção destes com a fase sólida. Acresce ainda outra área de investigação que se relaciona com o efeito da temperatura sobre a estabilidade química do pelóide e SGLs, uma vez que a aplicação de temperaturas elevadas, antes da aplicação do pelóide, poderia assegurar a inércia biológica do mesmo.

7. CONSIDERAÇÕES GLOBAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

A utilidade dos minerais no quotidiano é inquestionável. Estes têm uma aplicação generalizada em todos os sectores da actividade. No campo da sua aplicação para fins terapêuticos estes estão presentes em técnicas de diagnóstico de contraste, em odontologia, em traumatologia, em implantes, em spas e em centros de estética. Óxidos (óxido de zinco, magnetite e maghemite), sulfatos (gesso e barite), fosfatos (hidroxiapatite) e filossilicatos (minerais argilosos) são exemplos de tal utilidade (Carretero & Pozo, 2009).

Este projecto de doutoramento integrou análises do ponto de vista biológico, mineralógico, físico e geoquímico a recursos naturais geológicos portugueses. Sendo o primeiro processo de maturação efectuado sobre lamas vulcânicas deverá ser considerado como uma primeira etapa em que se pretende seleccionar as condições e os materiais geológicos mais adequados à formulação de um pelóide com potencialidade de ser aplicado em peloterapia.

A maturação é um processo complexo, importante para a aplicação de geomateriais em peloterapia e para o qual não existe duração e/ou condições de execução mais favoráveis predefinidas na bibliografia da especialidade. A maturação, no que concerne a todos os factores que lhe estão associados, depende da composição mineralógica, química e física da fase sólida, geoquímica da fase líquida e componente biológica que se desenvolve durante o processo.

Esta investigação constitui um primeiro estudo sobre recursos vulcânicos naturais e respectivo processo de maturação com vista à aplicação em peloterapia. Tendo em consideração este facto, foram desenhados protocolos experimentais para que fosse possível ir ajustando, nas subsequentes fases de maturação, o procedimento experimental. Estes procedimentos tinham como objectivo averiguar a potencialidade de geomateriais açorianos poderem vir a ser utilizados para futuras aplicações em peloterapia e criar protocolos de maturação que permitam a repetição procedimental. A Tabela 7.1 permite resumir as principais diferenças entre os dois protocolos de maturação complementares e sequenciais adoptados na presente investigação.

As metodologias e análises físicas, químicas, mineralógicas e biológicas aplicadas nos dois ensaios de maturação foram semelhantes. Por razões de agilização do processo, no primeiro ensaio de maturação foi utilizada uma granulometria $<500\ \mu\text{m}$, tendo esta granulometria sido reduzida para fracções $<63\ \mu\text{m}$ na segunda maturação para as amostras açorianas, de forma a homogeneizar os materiais colocados a maturar em diferentes condições. A temperatura de maturação não variou significativamente entre ensaios.

Tabela 7.1- Comparação entre os procedimentos experimentais adoptados no presente projecto de investigação para o primeiro e o segundo ensaio de maturação.

	1º ENSAIO DE MATURAÇÃO	2º ENSAIO DE MATURAÇÃO
Fase sólida	3 amostras de lamas de São Miguel 1 amostra da Terceira	2 amostras de São Miguel 1 bentonite de Porto Santo
Fracção granulométrica	<500 µm	amostras açorianas: <63 µm amostras bentoníticas: <90 µm
Fase líquida	água mineral que abastece o antigo balneário termal	água mineral que abastece o antigo balneário termal
Proporção fase sólida : fase líquida	5:1	2:1
Tipo de inóculo	colhido na proximidade de cada uma das lamas	colhido nos bordos da caldeira da Lagoa
Temperatura	18 °C±2 °C durante o dia 15 °C±2 °C durante a noite	20 °C±2 °C
Análises efectuadas	mineralógica, física, química e biológica	mineralógica, física, química e biológica
Análise bacteriológica	deteção e quantificação de coliformes totais e microrganismos cultiváveis no início, aos 30 dias e aos 60 dias	deteção e quantificação de coliformes totais e microrganismos cultiváveis no início, aos 60 dias e 120 dias
Análise da microflora	identificação e quantificação relativa de diatomáceas	identificação e quantificação relativa de diatomáceas
Condições de maturação	luz natural, luz artificial, escuro; com agitação bissemanal, sem agitação	luz natural, luz artificial; com agitação bimensal, sem agitação
Nº total de tanques	24	15
Duração	60 dias	120 dias

No primeiro ensaio foram testados quatro materiais açorianos. A definição das amostras a serem sujeitas a uma segunda etapa de maturação atendeu a critérios mineralógicos, químicos, físicos e biológicos. A amostra das Furnas (identificada com a referência 10 no primeiro ensaio) foi seleccionada para o segundo ensaio de maturação devido ao elevado conteúdo em fracção <2 µm, ligeiro enriquecimento em minerais argilosos e melhoria de propriedades importantes para peloterapia tais como aumento de CTC e catiões de troca, índice de plasticidade, tempos de arrefecimento e redução do índice de abrasividade após a primeira maturação. A amostra da Lagoa (identificada com a referência 16 no primeiro ensaio) foi também seleccionada para fase de maturação que se seguiu, essencialmente pela vitalidade biológica exibida no final da maturação. Também foram critérios o facto de esta ser uma amostra de fácil acesso, próxima do antigo balneário termal e de ser um recurso mais abundante quando comparada com as restantes amostras colhidas em São Miguel. Apesar de apresentar os valores mais elevados de tempos de arrefecimento, os pelóides resultantes das amostras da série L apresentaram valores de CTC, de catiões de troca e de expansibilidade mais reduzidos do que as amostras de São Miguel, além de terem possibilitado o desenvolvimento de coliformes totais ao longo do processo de maturação.

Summa & Tateo (1998) estabeleceram a comparação química entre dois pelóides em uso em Spas italianos e os geomateriais iniciais que lhe deram origem e não verificaram significativas diferenças entre os dois. Também o estudo de Tateo et al. (2009), reportou tal resultado quando comparado o material inicial e o pelóide derivado após cinco meses de maturação. Em concordância com os estudos referidos, na presente investigação apenas se registaram ligeiras alterações no que concerne a composição química das amostras após maturação, para ambos os ensaios. Algumas diferenças registadas entre os pelóides e geomateriais iniciais estão reportados na Tabela 7.2.

Na primeira fase de maturação não foram registadas, na generalidade das amostras, grandes alterações químicas e mineralógicas, mas verificaram-se alterações importantes como aumento de teores de catiões de troca e de tempos de arrefecimento, assim como desenvolvimento de microrganismos, principalmente diatomáceas, cujo papel importante na acção do pelóide é sustentado pela bibliografia.

Tabela 7.2 – Comparação entre alguns resultados obtidos para as amostras sujeitas ao primeiro e segundo ensaio de maturação (são apresentados os valores médios para os resultados das amostras maturadas).

	AMOSTRAS 1º ENSAIO DE MATURAÇÃO								AMOSTRAS 2º ENSAIO DE MATURAÇÃO					
	10		16		19		L		FURNAS		LAGOA		BENTONITE	
	i	mat	i	mat	i	mat	i	mat	i	mat	i	mat	i	mat
pH	1.7	1.9	1.9	1.6	1.8	1.5	7.5	4.4	2.4	7.8	3.3	1.2	-	8.9
CTC	9.6	20.7	16.8	12.2	8.0	17.2	4.4	9.5	21.6	19.5	10.4	11.1	96.8	114.2
(CT) Ca	306	290	187	176	99	144	234	50	241	477	169	210	11351	8752
(CT) K	231	491	97	301	66	136	54	69	408	1121	19	290	690	1341
(CT) Mg	33	44	57	68	14	27	29	15	25	68	56	75	262	2111
(CT) Na	491	905	246	436	53	388	368	426	1135	5348	829	1281	2880	11927
Exp	14.6	12.2	18.0	15.7	9.4	6.3	12.7	13.1	10.4	7.2	17.6	15.2	36.9	45.6
IP	16.9	22.8	12.6	11.9	14.4	13.4	44.2	52.9	29.7	25.1	15.5	13.6	52.2	58.4
TA	13.0	16.7	21.5	19.5	23.0	19.6	24.5	20.4	10.5	13.0	11.5	15.5	19.5	18.8
IA	541.6	461.9	615.7	1044.1	893.1	604.7	106.2	48.9	331.1	395.4	1517.4	720.5	314.8	258.6

i – inicial; mat – maturadas; CTC – Capacidade de Troca Catiónica (meq/100g); CT – Catião de Troca (mg.l⁻¹); Exp - Expansibilidade (%); IP – Índice de Plasticidade; TA – Tempos de Arrefecimento (min); IA – Índice de Abrasividade (g/m²).

No ensaio de maturação que se seguiu foi alargado o tempo de maturação, não se fez variar a tipologia da água mineral utilizada anteriormente, reduziu-se o número de amostras e de condições a testar, assim como a razão fase sólida/fase líquida. No final deste ensaio, verificou-se um aumento generalizado dos valores de catiões de troca e tempos de arrefecimento nos pelóides. Além de se ter registado uma melhoria nos valores obtidos para as amostras açorianas, na generalidade dos ensaios realizados, quando comparado com o primeiro ensaio. Os pelóides

da série das Furnas revelaram, ainda, um aumento de pH e crescimento de microflora. A amostra da Lagoa manteve um pH baixo e não revelou vitalidade da comunidade biótica, ao contrário do que se havia registado no primeiro ensaio de maturação. Os pelóides bentoníticos apresentaram maior grau de modificação induzida pelo processo, a respeito poder-se-á referir melhoria da CTC, catiões de troca, expansibilidade e índice de plasticidade. Medidas de controlo do desenvolvimento de coliformes aplicadas a estas últimas amostras poderiam possibilitar a mistura deste material com amostras açorianas no sentido de potenciar a melhoria de algumas características.

Apesar de não ter sido possível estabelecer relação entre os microrganismos e alteração, mesmo que ligeira, da fracção sólida em maturação, é sabido que os microrganismos podem exercer um papel importante na alteração dos minerais, uma vez que estes são uma fonte nutricional de que necessitam. Os minerais silicatados, por exemplo, podem fornecer os elementos P e Fe assim como elementos traço indispensáveis ao crescimento microbiano. O desenvolvimento e estrutura da comunidade microbiana dependem da temperatura, do pH e das características geoquímicas do local onde se estabelecem (Lower et al., 2001; Bender et al., 2003). A taxa de dissolução dos minerais varia e aumenta à medida que os valores de pH se extremam, em pH ácido, por exemplo, aumenta a taxa de dissolução de minerais silicatados, ou alumino-silicatados (Bennett et al., 1996; Rogers et al., 2004). Estudos recentes atribuem a algumas espécies quimiolitotróficas que vivem em ambientes extremos a dissolução da pirite sob condições de pH 2-3 e 20-30°C (Welch & Ullman, 1996).

Não foram registadas grandes modificações, em ambos os ensaios de maturação, no que concerne à mineralogia e geoquímica dos materiais. Este facto pode ser apoiado com resultados de outros estudos similares como já havia sido referido anteriormente (Tateo et al., 2009).

Os tempos de arrefecimento foram melhorados com a maturação e encontram-se dentro dos limites registados para as amostras comerciais, no entanto os pelóides de São Miguel talvez pudessem beneficiar esta propriedade com um maior tempo de maturação. Atendendo ao estudo comparativo supracitado, acrescendo o facto de possuir menor valor de índice de abrasividade, poder-se-á referenciar a amostra das Furnas como possível pelóide com características adequadas à aplicação em peloterapia.

Um aspecto a realçar dos ensaios de maturação efectuados foi a capacidade de colonização dos tanques por microrganismos durante o processo. Verificou-se a existência de taxa pertencentes à classe Bacillariophyceae, principalmente diatomáceas do género *Nitzschia*. O estudo de identificação e quantificação relativa de diatomáceas em águas minerais/termais e lamas

açorianas, levado a cabo na presente investigação, já havia registado esse facto. Assim, haverá facilidade de colher, isolar e cultivar espécimes pertencentes aos taxa mais abundantes de forma a controlar a composição do inóculo biológico a introduzir nos tanques aquando do início da maturação e/ou acelerar o processo de maturação no sentido de analisar o contributo destes organismos para as características terapêuticas do pelóide.

O crescimento da microflora apenas se verificou em tanques sujeitos a condição de luminosidade e, de preferência, sem agitação. Os resultados obtidos nos dois ensaios de maturação executados parecem indiciar que das condições de maturação testadas, a luminosidade natural e ausência de agitação são os mais favoráveis para os materiais em estudo. Não foi possível estabelecer correspondência entre as condições abióticas testadas e as modificações físico-químicas e mineralógicas ocorridas em cada tanque de maturação, razão pela qual foram apresentados os resultados médios obtidos nos diversos ensaios para cada amostra. Parece, portanto, que as condições abióticas terão influência, fundamentalmente, no desenvolvimento da microflora.

Em síntese, importantes apreciações podem ser extraídas dos ensaios de maturação realizados: existe uma comunidade de microalgas e bacteriana capaz de se desenvolverem em materiais geológicos vulcânicos; a colonização por diatomáceas e bactérias das lamas vulcânicas açorianas durante o processo de maturação é um bom indício para uma efectiva aplicação terapêutica destes materiais; a maturação revelou-se um processo que promove a melhoria de características importantes das amostras para aplicação em peloterapia; granulometria <63 µm, proporção de 2:1 (fase sólida:fase líquida) e condições de luminosidade, sem agitação parecem ser as condições de maturação mais adequadas; e, após comparação com materiais de referência, as amostras das Furnas revelam características adequadas para aplicação em peloterapia.

Este estudo permitiu ainda aprofundar conhecimentos de auto-ecologia das diatomáceas. Acresce o facto de se ter identificado uma espécie *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* que parece melhor adaptada ao meio e que se desenvolveu durante a experiência, o que poderá facilitar e diminuir o tempo necessário à maturação se se proceder ao seu cultivo em laboratório.

Este estudo abre novas perspectivas de trabalho nesta linha de investigação, de referir, por exemplo:

- testar a influência de novas condições abióticas no sentido de agilizar o processo e beneficiar o pelóide;
- analisar a influência da temperatura no sentido de verificar se esta condição facilitará a alteração mineralógica, granulométrica e química e beneficiará o processo;

- realizar ensaios de biodisponibilidade dos elementos químicos do pelóide, com atenção especial ao elemento As;
- avaliar a biotoxicidade, detectar organismos patogénicos e forma de esterilização da lama no sentido de assegurar a inércia biológica do pelóide aquando da sua aplicação;
- aprofundar o estudo dos espécimes identificados como *Nitzschia* cf. *thermalis* var. *minor* e caracterizar do ponto de vista químico o exsudado da espécie bem como analisar o seu efeito terapêutico;
- desenvolver ensaios de beneficiação das lamas açorianas por adição de substâncias inertes, ou da bentonite estudada após correcção da composição química e biológica, por exemplo.

- Almeida, S., 1998. Utilização das diatomáceas na avaliação da qualidade de águas doces. Tese de Doutoramento (Biologia), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Almeida, S.F.P., Craveiro, S. & Calado, A.J., 2010. On the identity and distribution in Northern Portugal of three *Gomphonema* species currently misidentified as *Gomphonema clevei*. *Diatom Research*, 25 (1): 13-27.
- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. & Caramella, C., 2007. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36 (1-3): 22-36.
- Andrade, A.I.A., 1990. Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectometria de fluorescência de raios X. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, 5 (2): 91 – 118.
- Bellometti, S., Cecchettin, M., Lalli, A. & Galzigna, L., 1997. Mud pack treatment increases serum antioxidant defenses in osteoarthrosic patients. *Biomed & Pharmacother.* (50):37.
- Bellometti, S. & Galzigna, L., 1999a. La maturation de la boue thermale e sa mesure. Première partie. *Presse thermale et climatique* 136(1): 23-26.
- Bellometti, S., Galzigna, L. & Bettero, A., 1999b. La maturation de la boue thermale e sa mesure. Deuxième partie. *Presse thermale et climatique* 136(1): 27-30.
- Bellometti, S., Bertè, F., Richelmi, P., Tassoni, T. & Galzigna, L., 2002. Bone remodelling in osteoarthrosic subjects undergoing a physical exercise program. *Clinica Chimica Acta*, 325: 97-104.
- Bender, T., Karagülle, Z., Bálint, G., Gutenbrunner, C., Bálint, P. & Sukenik, S., 2005. Hydrotherapy, balneotherapy, and spa treatment in pain management. *Rheumatol. Int.*, 25: 220-224.

- Bennett, P., Hiebert, F. & Choi, W., 1996. Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum-contaminated groundwater. *Chemical Geology*, 132(1-4): 45-53.
- Bettero, A., Marcazzan, M. & Semenzato, A., 1999. Aspetti reologici e tensiometrici di matrici fangose di impiego termale e cosmetic. Proposta di un protocollo per la loro qualificazione. *Miner. Petrogr. Acta*, 17: 277-286.
- Bourrely P. & Manguin E., 1946. Contribution a la flore algale d'eau douce des Açores, in: Lechevailier, P. (Ed.), Contribution à l'étude du peuplement des Iles Atlantides. Société de Biogéographie 8, Paris, pp. 447-500.
- Brindley G. M & Brown G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X – Ray Identification. Mineralogical Society, Monograph no.5, London, 485 pp.
- Britschka, Z., Teodoro, W., Velosa, A. & Mello, S., 2007. The efficacy of Brazilian black mud treatment in chronic experimental arthritis. *Rheumatol. Int.*, 28: 39-45.
- Bruno, A., Rossi, C., Marcolongo, G., Di Lena, A., Venzo, A., Berrie, C. & Corda, D., 2005. Selective in vivo anti-inflammatory action of the galactolipid monogalactosyldiacylglycerol. *European Journal of Pharmacology*. (524): 159-168.
- Bunnell, J. 2004. Medical Geology: Emerging Discipline on the Ecosystem-Human Health Interface. *EcoHealth*, 1: 15-18.
- Cara, S., Carcangiu, G., Palomba, M. & Tamanini, M., 2000a. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Appl. Clay Sci.*, 16: 117-124.
- Cara, S., Carcangiu, G., Palomba, M. & Tamanini, M., 2000b. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.*, 16: 125-132.
- Carretero, M., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. *Appl. Clay Sci.*, 21: 155-163.

- Carretero, M., Pozo, M., Sánchez, C., García, F.J., Medina, J.A. & Bernabé, J.M., 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, 36: 161-173.
- Carretero, M. & Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.*, 46: 73–80.
- Carretero, M., Pozo, M., Martín-Rubí, J.A., Pozo, E. & Maraver, F., 2010. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Appl. Clay Sci.*, 48: 506–515.
- Carretero, M. & Pozo, M., 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Appl. Clay Sci.* 47: 171–181.
- Contaminated Sediment Standing Team, 2003. Consensus - Based Sediment Quality Guidelines; Recommendations for Use & Application. Contaminated Sediment Standing Team, Department of Natural Resources, Wisconsin, pp. 35.
- Cruz, J., Coutinho, R., Carvalho, M., Oskarsson, N. & Gislason, S., 1999. Chemistry of waters from Furnas volcano, São Miguel, Azores: fluxes of volcanic carbon dioxide and leached material. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 92: 151-167.
- Cruz, J., 2003. Groundwater and volcanoes: examples from the Azores archipelago. *Environmental Geology*, 44: 343-355.
- Cruz, J. & França, Z., 2006. Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 151: 382-398.
- d'Abreu, A.C., Moreira, J.M., Oliveira, M.R., Correia, T.P., Franco, P., Cunha, R., Gouveia, M.M., Magro, I., Alves, P., Gracinhas, N., Carapinha, A., Telles, G. R., Ferrão, J., Brito, J.P., Mendonça, N., Vos, W., Cruz, J.V., Pereira, R.M., Rocha, M., Furtado, S. & Albergaria, I.S., 2005. Livro das Paisagens dos Açores - Contributos para a Identificação e Caracterização das Paisagens dos Açores. Ed. Secretaria Regional do

- Ambiente e do Mar, Direcção Regional do Ordenamento do Território e dos Recursos Hídricos, Ponta Delgada. 366 pp.
- Davis, J.C., 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. Wiley, New York. 647p.
- DeNicola, D.M., 2000. A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia* 433: 111-122.
- Directiva 76/768/EEC. COUNCIL DIRECTIVE of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products.
- DROTRH/INAG, 2001. Plano regional da água. Decreto Legislativo Regional n.º 19/2003/A. Ponta Delgada.
- Elmore, A., 2003. Final report on the Safety Assessment of Aluminium Silicate, Calcium Silicate, Magnesium Aluminium Silicate, Magnesium Silicate, Zirconium Silicate, Attapulgit, Bentonite, Fuller's Earth, Hectorite, Kaolin, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Magnesium Sodium Silicate, Montmorillonite, Pyrophyllite and Zeolite. *International Journal of Toxicology*, 22: 37-102.
- European Medicines Agency, 2008. Guideline on the Specification Limits for Residual Metal Catalysts for Metal Reagents. Disponível em: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf (consultado em Agosto de 2011).
- Evciik, D., Kavuncu, V., Yeter, A. & Yigit, I., 2007. The efficacy of balneotherapy and mudpack therapy in patients with knee osteoarthritis. *Joint Bone Spine*, 74: 60-65.
- Fairchild, E. & Sheridan, R.P., 1974. A physiological investigation of the hot spring diatom *Achnanthes exigua* Grun. *Journal of Phycology* 10: 1-4.
- Ferrand, T. & Yvon, J., 1991. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Applied Clay Sciences*, 16: 21-38.
- Forjaz, V.H., 1983. Azores Tectonic Sketch. Centro de Vulcanologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada.

- Forjaz, V.H., 1986. Carta tectónica da ilha de S. Miguel. Doc. CV/INIC 09/86, Universidade dos Açores, Ponta Delgada.
- Forjaz, V.H., Serralheiro, A. & Nunes, J.C., 1990. Carta Vulcanológica dos Açores à escala 1:200.000; Grupo Central. U.A./C.V./I.N.I.C. – S.R.P.C., Ponta Delgada.
- Forjaz, V.H. & Serralheiro, A., 1998. Hydrothermal map of Furnas (1:500), S. Miguel, Azores. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada.
- Forjaz, V.H., Rocha, F.M., Medeiros, J.M., Meneses L.F. & Sousa, C., 2000. Vulcão da Serreta. Notícias sobre o vulcão Oceânico da Serreta, Ilha Terceira dos Açores. Observatório Vulcanológico e Geotérmico dos Açores, Ponta Delgada, 40 pp.
- França, Z., Cruz, J.V., Nunes, J.C. & Forjaz, V.H., 2003. Geologia dos Açores: uma perspectiva actual. *Açoreana*, 10(1): 11-140.
- França, Z., Tassinari, C.G., Cruz, J.V., Rodrigues, B., Araña, V. & Aparício, A., 2006. Petrology, geochemistry and Sr–Nd–Pb isotopes of the volcanic rocks from Pico island, Azores (Portugal). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 156: 71–89.
- Galzigna, L., Lalli, A., Moretto, C. & Bettero, A., 1995. Maturation of thermal mud controlled conditions and identification of an anti-inflammatory fraction. *Phys. Rehab. Kur. Med.*, 5: 196-199.
- Galzigna, L., Moretto, C. & Lalli, A., 1996. Physical and biochemical change of thermal mud after maturation. *Biomed & Pharmacother.*, 50: 306-308.
- Galzigna, L., Ceschi-Berrini, C., Moschin, E. & Tolomio, C., 1998. Thermal mud-pack as anti-inflammatory treatment. *Biomed & Pharmacother.*, 52: 408-409.
- Galzigna, L. & Bellometti, S., 1999a. La maturation de la boue thermal et sa mesure (Première partie). *Presse thermale et climatique*, 136: 23-26.
- Galzigna, L., Bettero, A. & Bellometti, S., 1999b. La maturation de la boue thermal et sa mesure (Deuxième partie). *Presse thermale et climatique*, 136: 27-30.

- Germain, H., 1981. Flore des Diatomées: eaux douces et saumâtres. Société nouvelle des éditions Boubée, Paris. 444 pp.
- Gomes, C.S.F., 1979. Raios X no estudo de minerais. Universidade de Aveiro, 216 pp.
- Gomes, C.S.F., 1988. Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 pp.
- Gomes, C., 2002. Argilas, Aplicações na Indústria. O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda. Aveiro, 337 pp.
- Gomes, C. & Silva, J., 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. Appl. Clay Sci., 36: 4-21.
- Gross, W., 2000. Ecophysiology of algae living in highly acidic environments. Hydrobiologia, 433: 31-37.
- Guest, J., Gaspar, J., Cole, P., Queiroz, G., Duncan, A., Wallenstein, N., Ferreira, T. & Pacheco, J., 1999. Volcanic geology of Furnas Volcano, São Miguel, Azores. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 92: 1–29.
- Gustafson, K.R., Cardellina, J.H., Fuller, R.W., Weislow, O.S., Kiser, R.F., Snader, K.M., Patterson, G.M.L & Boyd, M.R., 1989. AIDS-antiviral sulfolipids from cyanobacteria (blue-green algae). J. Natl. Cancer Inst., 16: 1254-1258.
- Health, Canada, 2009. Draft Guidance on Heavy Metal Impurities and Cosmetics. Disponível em:
http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/legislation/consultation/_cosmet/metal-metaux-consult-eng.php (consultado em Agosto de 2011).
- Herculano de Carvalho, A., 1955. Análise das águas minero-medicinais do Vale das Furnas. Estudos analíticos de águas termais. Publ. da Dir. Geral das Minas e Serv. Geológicos.

- Hobbs, W., Wolfe, A., Inskeep, W., Amskold, L. & Konhauser, K., 2009. Epipellic diatoms from an extreme acid environment: Beowulf Spring, Yellowstone National Park, U.S.A. *Nova Hedwigia, Beiheft*, 135: 71-83.
- Ionescu, D., Oren, A., Hindiye, M. & Malkawi, H., 2007. The thermophilic cyanobacteria of the Zerka Ma'in thermal spring in Jordan. In: *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments*, J. Seckbach (editor), Springer, Dordrecht, NL. pp. 413–424.
- Ishizuka, I., 1997. Chemistry and functional distribution of sulfoglycolipids. *Pergamon*, 36: 245-319.
- Ito, T., Sugafuji, T., Maruyama, M., Ohwa, Y. & Takahashi, T., 2001. Skin penetration by indomethacin is enhanced by the use of an indomethacin/smectite complex. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 1(4-6): 217-219.
- Johansson, C., 1976. Freshwater algal vegetation in the Azores. *Bol. Soc. Broteriana* 50: 117-141.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H., 1986. Bacillariophyceae. Naviculaceae. *Süßwasserflora von Mitteleuropa*, vol.1. Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, 876 pp.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H., 1988. Bacillariophyceae. Bacillariophyceae, Epithemiaceae, Surirellaceae. *Süßwasserflora von Mitteleuropa*, vol.2. Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, 596 pp.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H., 1991a. Bacillariophyceae. Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae. *Süßwasserflora von Mitteleuropa*, vol.3. Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, 577 pp.
- Krammer, K. & Lange-Bertalot, H., 1991b. Bacillariophyceae. Achnanthaceae, Kristische Ergänzungen zu *Navicula* (Lineolatae) und *Gomphonema* Gesamtliteraturverzeichnis. *Süßwasserflora von Mitteleuropa*, vol.4. Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, 437 pp.

- Krammer, K., 2000. The genus *Pinnularia*. Diatoms of Europe. Diatoms of the European Inland Waters and Comparable Habitats.vol.1. A.R.G. Gantner Verlag K.G., Germany.
- Kwandrans, J., 1993. Diatom communities of acidic mountain streams in Poland. *Hydrobiologia*, 269/270: 335-342.
- Lange, U., Müller-Ladner, U. & Schmidt, K., 2006. Balneotherapy in rheumatic diseases-an overview of novel and known aspects. *Rheumatol. Int.*, 26: 497-499.
- Lange-Bertalot, H., Cavacini, P., Tagliaventi, N. & Alfinito, S., 2003. *Iconographia Diatomologica*. Diatoms of Sardinia. ARG Gantner Verlag K.G., Germany.
- Legido, J., Medina, C., Mourelle, M., Carretero, M. & Pozo, M., 2007. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, 36: 148-160.
- Lehninger, A., Nelson, D. L., Cox, M. M., 2004. *Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman and Company, New York (USA), 1119p. In: Tateo, F., Ravaglioli, A., Andreoli, C., Bonina, F., Coiro, V., Degetto, S., Giaretta, A., Menconi Orsini, A., Puglia, C. & Summa, V., 2009. The *in-vitro* percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Appl. Clay Sci.* 44: 83–94.
- Lessmann, D., Deneke, R., Ender, R., Hemm, M., Kapfer, M., Krumbeck, H., Wollmann, K. & Nixdorf, B., 1999. Lake Plessa 107 (Lusatia, Germany) – an extremely acidic shallow mining lake. *Hydrobiologia*, 408/409: 293-299.
- Lindahl, V. & Bakken, L., 1995. Evaluation of methods for extraction of bacteria from soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 16(2): 135-142.
- Lindh, U., 2005. Biological functions of the elements. In: Selinu, O., Alloway, B., Centeno, A. A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (Eds.), *Essentials of Medical Geology*. Elsevier Academic Press, pp. 115-160.

- Lower, S., Tadanier, C. & Hochella, M., 2001. Dynamics of the mineral–microbe interface: use of biological force microscopy in biogeochemistry and geomicrobiology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 63–76.
- López-Galindo, A., Viseras, C. & Cerezo, P., 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Appl. Clay Sci.*, 36: 51-63.
- Luescher-Mattli, M., 2003. Algae, a possible source for new drugs in the treatment of HIV and other viral diseases. *Curr. Med. Chem.-Anti-Infective Agents*, 2: 219-225.
- Luís, A., Teixeira, P., Almeida, S., Ector, L., Matos, J. & Ferreira da Silva, E., 2009. Impact of acid mine drainage (AMD) on water quality, stream sediments and periphytic diatom communities in the surrounding streams of Aljustrel mining area (Portugal). *Water Air Soil Pollut.* 200: 147-167.
- Manguin, E. , 1942. Contribution à la connaissance des diatomées d'eau douce des Açores. *Revue Algologique*, 13: 115-160.
- Mannino, A., 2007. Diatoms from thermal-sulphur waters of “Fiume Caldo” (North-western Sicily). *Cryptogamie Algol.* 28(4): 385-396.
- Mazzula, S., Chimenti, R., Sesti, S., De Stefano, S., Morrone, M. & Martino, G., 2004. Effetto delle Bioglee solfuree su lesioni psoriasiche. *Clin. Ter.*, 155: 499-504.
- Molder, K., 1947. Beitrag zur kenntnis der diatomeenflora auf den Azoren. *Commentationes Biologicae* 8(11): 1-19.
- Moore, R.B., 1991. Geology of three late quaternary stratovolcanoes on São Miguel, Azores. *US. Geol. Survey Bull.* 1900.
- Neubold, H.B., Sennett, P. & Morris, H.H., 1982. Abrasiveness of pigments and extenders. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal*, Dec, 90 –93.

- Novis, P. & Harding J.S., 2007. Extreme acidophiles: freshwater algae associated with acid mine drainage. In: *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments*, J. Seckbach (editor), Springer, Dordrecht, NL. pp. 443–463.
- Nunes, J.C., 1999. A actividade vulcânica na ilha do Pico do Plistocénico Superior ao Holocénico: mecanismo eruptivo e hazard vulcânico. Tese de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade dos Açores, Ponta Delgada. 357p.
- Nunes, J.C., 2000a. Estudo geológico da depressão vulcânica de São Sebastião (ilha Terceira, Açores) e área envolvente. Relatório Projecto PPER-CAS. Universidade dos Açores, Ponta Delgada, 25 pp.
- Nunes, J.C., 2000b. Notas sobre a geologia da Terceira. *Açoreana*, 9: 205-215.
- Owen, R., Renaut, R. & Jones, B., 2008. Geothermal diatoms: a comparative study of floras in hot spring systems of Iceland, New Zealand, and Kenya. *Hydrobiologia*, 610: 175-192.
- Pauwels, M. & Rogiers, V., 2007. EU legislations affecting safety data availability of cosmetic ingredients. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 49: 308-315.
- Patinha, C., 1996. Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados: Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade da água em fontenários do Concelho de Águeda – Aveiro. Tese de Doutoramento (Geociências), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Poensin, D., Carpentier, P., Féchoz, C. & Gasparini, S., 2003. Effects of mud pack treatment on skin microcirculation. *Joint Bone Spine*, 70: 367-370.
- Pratt, R. & Fong, J., 1940. Studies on *Chorella vulgaris*. Further evidence that chlorella cells form a growth inhibiting substance. *Am. J. Bot.*, 27: 431-436.
- Prygiel, J., & Coste, M., 2000. Guide méthodologique pour la mise en oeuvre de l'Indice Biologique Diatomées. NF T 90-354, France, 134 pp.

- Queiroz, G., 1997. Vulcão das Sete Cidades (S. Miguel Açores): história eruptiva e avaliação do hazard, 226 pp. Tese de Doutoramento em Geologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada. *In* França, Z., Cruz, J.V., Nunes, J.C. & Forjaz, V.H., 2003. Geologia dos Açores: uma perspective actual. *Açoreana*, 10(1): 11-140.
- Raspa, G., Moscatelli, M., Stigliano, F., Patera, A., Marconi, F., Folle, D., Vallone, R., Mancini, M., Cavinato, G.P., Milli, S. & Costa, J.F.C.L., 2008. Geotechnical characterization of the upper Pleistocene–Holocene alluvial deposits of Roma (Italy) by means of multivariate geostatistics: Cross-validation results. *Engineering Geology*, 101(3-4): 251-268.
- Reinbacher, W.R., 1999. A brief history of clay in medicine. *Clays Minerals Society News*, v.11, nº1, p. 22-23.
- Rogers, J. & Bennett, P., 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1-2): 91– 108.
- Round, E., Crawford, R. & Mann, D., 1990. The diatoms: biology & morphology of the genera. Cambridge University Press. New York, 747pp.
- Riis, V., Lorbeer, H. & Babel, W., 1998. Extraction of microorganisms from soil: evaluation of the efficiency by counting methods and activity measurements. *Soil Biol. Biochem.*, 12: 1573-1581.
- Sabater, S. & Buchaca, T. , 2003. Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river. *J. Phycol.*, 39: 481-489.
- Sánchez, C., Parras, J. & Carretero, M., 2002. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitica-smectitic clays for pelotherapy. *Clay Minerals*, 37: 457-463.
- Schaeffer, D. & Krylov, V., 2000. Anti-HIV Activity of Extracts and Compounds from Algae and Cyanobacteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45: 208-227.
- Selinus, O., 2004. Medical Geology: an emerging speciality. *TERRÆ*, 1: 8-15.

- Sheath, R.G., Havas, M., Hellebust, J. A. & Hutchinson, T.C., 1982. Effects of long-term natural acidification on the algal communities of tundra ponds at the smoking hills, N. W. T., Canada. *Can. J. Bot.* 60: 58-72. *In* DeNicola, D., 2000. A review of diatoms found in highly acidic environments. *Hydrobiologia* 433: 111-122.
- Simonsen, R., 1987a. Atlas and catalogue of the diatom types of Friedrich Hustedt, vol.1, Catalogue. J. Cramer. Berlin, 525 pp.
- Simonsen, R., 1987b. Atlas and catalogue of the diatom types of Friedrich Hustedt, vol.2, Atlas. J. Cramer. Berlin, 1- 395 pl.
- Simonsen, R., 1987c. Atlas and catalogue of the diatom types of Friedrich Hustedt, vol.3, Atlas. J. Cramer. Berlin, 396-772 pl.
- Summa, V. & Tateo, F., 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: Mineralogy, geochemistry, grain size and leaching tests. Examples from the Lucania area (Southern Italy). *Appl. Clay Sci.*, 12: 403-417.
- Summa, V. & Tateo, F., 1999. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Appl. Clay Sci.*, 15: 477-489.
- Tateo, F., Ravaglioli, A., Andreoli, C., Bonina, F., Coiro, V., Degetto, S., Giaretta, A., Menconi Orsini, A., Puglia, C. & Summa, V., 2009. The *in-vitro* percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Appl. Clay Sci.* 44: 83–94.
- Teixeira, F., 2010. La utilización de las lamas en Portugal: passado Y presente. Libro de Resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides. Universidad de Granada, Lanjarón.
- Ter Braak, C.J.F., 1985. Correspondence Analysis of Incidence and Abundance Data: Properties in Terms of a Unimodal Response Model. *Biometrics*, 41, 859-873.
- Ter Braak, C.J.F., 1986. Canonical Correspondence Analysis: a new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis. *Ecology*, 67(5), 1167-1179.

- Ter Braak, C.J.F. & Prentice, C., 1988. A Theory of Gradient Analysis. *Advances in Ecological Research*, 18, 272-317.
- Ter Braak, C.J.F., 1994. Canonical community ordination. Part I: Basic theory and linear methods. *Ecoscience* 1(2), 127-140.
- Ter Braak, C.J.F. & Verdonschot, P.F.M., 1995. Canonical correspondence analysis and related multivariate methods in aquatic ecology. *Aquatic Sciences*, 57(3), 255-289.
- Ter Braak, C.J.F. & Smilauer, P., 2002. CANOCO Reference manual and Canodraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Microcomputer Power. Ithaca, New York.
- Terroso, D., 2005. Argilas/Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia. Universidade de Aveiro. 99 pp. (Tese de Mestrado).
- Tolomio, C., Ceschi-Berrini, C., Moschin, E. & Galzigna, L., 1999. Colonization by diatoms and antirheumatic activity of thermal mud. *Cell biochemistry and function.*, 17: 29-33.
- Tolomio, C., Ceschi-Berrini, C., Appolonia F., Galzigna, L., Masiero, L., Moro, I. & Moschin, E., 2002. Diatoms in the thermal mud of Abano Terme, Italy (Maturation period). *Algological Studies*, 105: 11-27.
- Tolomio C., Appolonia, F., Moro, I. & Ceschi Berrini, C., 2004. Thermophilic microalgae growth on different substrates and at different temperatures in experimental tanks in Abano Terme (Italy). *Algological Studies.*, 111:145-157.
- Tubergen, A., 2002. Spa an exercise treatment in ankylosing spondylitis: facts or fancy? *Best Practice & Research Clinical Rheumatology*, 16: 653-666.
- Van Dam, H., Mertens, A. & Sinkeldam, J., 1994. A coded checklist and ecological values of freshwater diatoms from The Netherlands. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 28:117-133.

- Valentino, G.M. & Stanzione, D., 2004. Geochemical monitoring of the thermal waters of the Phlegraean Fields. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 133, 261-289.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M. & Tessier, D., 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.*, 25, 135-148.
- Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, P. & Setti, M., 2007. Thermal muds: Perspectives of innovations. *Appl. Clay Sci.*, 36, 141-147.
- Villeneuve, V. & Pienitz, R., 1998. Composition diatomifère de quatre sources thermales au Canada, en islande et au japon. *Diatom Research* 13 (1), 149-175.
- Visconti, F., Paz, J.M. & Rubio, J.L., 2009. Principal component analysis of chemical properties of soil saturation extracts from an irrigated Mediterranean area: Implications for calcite equilibrium in soil solutions. *Geoderma*, 151, 407-416.
- Viseras, C. & González, P., 2006. Aplicación de peloides y fangos termales. Técnicas y Tecnologías en Hidrología Médica e Hidroterapia. Agencia de Evaluación de Tecnologías Sanitarias.
- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P. & Lopez-Galindo, A., 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Appl. Clay Sci.*, 36, 37-50.
- Washington, H.S., 1984. Diversity, Biotic and Similarity indices. A review with special relevance to aquatic ecosystems. *Water research* 18(6), 653-694.
- Welch, S. & Ullman, W., 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2939-2948.
- WHO, 1996. Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization, Geneva. 343 pp.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality (Fourth Edition). World Health Organization, Geneva. 564 pp.

- Yoshitake, S., Fukushima, H. & Lepskaya, E., 2006. The diatom flora of some hot springs in Kamachotka, Russia. In Ninetheenth International Diatom Symposium. Listvyanka, Russia Biopress Limited, Bristol, UK, pp. 151-168
- Zbyszewski, G., Almeida, F.M., Ferreira, O.V. & Assunção, C.T., 1958. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000; notícia explicativa da folha “B” da ilha S. Miguel (Açores). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 37 pp.
- Zbyszewski, G., Ferreira, O.V. & Assunção, C.T., 1959. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000; notícia explicativa da folha “A” da ilha S. Miguel (Açores). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 22 pp.
- Zbyszewski, G., Medeiros, A.C., Ferreira, O.V. & Assunção, C.T., 1971. Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000; notícia explicativa da ilha Terceira (Açores). Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 43 pp.

Tabela A1.1 – Limites de detecção (LD) de elementos vestigiais e terras raras por ICP-MS, para sedimentos.

Elemento	ICP-MS	
	Unidades	LD
Ag	ppm	0.1
As	ppm	0.5
Au	ppb	0.5
B	ppm	20
Ba	ppm	1
Bi	ppm	0.1
Cd	ppm	0.1
Co	ppm	0.1
Cr	ppm	1
Cu	ppm	0.1
Ga	ppm	1
Hg	ppm	0.01
La	ppm	1
Mn	ppm	1
Mo	ppm	0.1
Ni	ppm	0.1
Pb	ppm	0.1
Sb	ppm	0.1
Sc	ppm	0.1
Se	ppm	0.5
Sr	ppm	1
Th	ppm	0.1
Tl	ppm	0.1
U	ppm	0.1
V	ppm	2
W	ppm	0.1
Zn	ppm	1

Tabela A1.2 – Limites de detecção (LD) de elementos vestigiais e terras raras por ICP-MS, para amostras de água.

Elemento	ICP-MS	
	Unidades	LD
Ag	ppb	0.05
Al	ppb	1
As	ppb	0.5
Au	ppb	0.05
B	ppb	5
Ba	ppb	0.05
Be	ppb	0.05
Bi	ppb	0.05
Br	ppb	5
Ca	ppm	0.05
Cd	ppb	0.05
Ce	ppb	0.01
Cl	ppm	1
Co	ppb	0.02
Cr	ppb	0.5
Cs	ppb	0.01
Cu	ppb	0.1
Dy	ppb	0.01
Er	ppb	0.01
Eu	ppb	0.01
Fe	ppb	10
Ga	ppb	0.05
Gd	ppb	0.01
Ge	ppb	0.05
Hf	ppb	0.02
Hg	ppb	0.1
Ho	ppb	0.01
In	ppb	0.01
K	ppm	0.05
La	ppb	0.01
Li	ppb	0.1
Lu	ppb	0.01
Mg	ppm	0.05
Mn	ppb	0.05
Mo	ppb	0.1

Elemento	ICP-MS	
	Unidades	LD
Na	ppm	0.05
Nb	ppb	0.01
Nd	ppb	0.01
Ni	ppb	0.2
P	ppb	20
Pb	ppb	0.1
Pd	ppb	0.2
Pr	ppb	0.01
Pt	ppb	0.01
Rb	ppb	0.01
Re	ppb	0.01
Rh	ppb	0.01
Ru	ppb	0.05
S	ppm	1
Sb	ppb	0.05
Sc	ppb	1
Se	ppb	0.5
Si	ppb	40
Sm	ppb	0.02
Sn	ppb	0.05
Sr	ppb	0.01
Ta	ppb	0.02
Tb	ppb	0.01
Te	ppb	0.05
Th	ppb	0.05
Ti	ppb	10
Tl	ppb	0.01
Tm	ppb	0.01
U	ppb	0.02
V	ppb	0.2
W	ppb	0.02
Y	ppb	0.01
Yb	ppb	0.01
Zn	ppb	0.5
Zr	ppb	0.02

Tabela A2- Ficha técnica das amostras comerciais segundo informações constantes na embalagem.

C1	
Nome	ARGILA VERDE EVERJEUNE
Tipo	Pasta
Quantidade	400 ml
Composição	Argila verde
Distribuidor	Dietisa S.L
Indicações	Máscara de beleza/cataplasma. Ajuda na eliminação de inflamações, protector da pele, cicatrizante, absorvente.

C2	
Nome	DEL COMPLEJO COPAHUE-CAVIAHUE
Tipo	Pasta
Quantidade	300g
Composição	Bentonite, Volcanic earth, Kaolin, Petrolatum, Glicerín, Cetilic alcohol, Isopropyl miristate, Triethanolamin, Etonilated lanolin, Polysorbate 20, Carbopol, Pentaglycan, Methylparaben, Propylparaben, Parfum, Deionized water
Distribuidor	Laboratório Austral S.A.
Indicações	Tónico. Lifting natural. Rosto e pescoço. Descongestionante, desinflamatórias, purificadoras, refrescantes, calmantes e revigorantes.

C6	
Nome	ARGILA VERDE (Torino)
Tipo	Pó, tipo fine essicata al sole
Quantidade	1000 g
Composição	Pb (inf a 20 mg/kg), Silica (45%), Alluminio (12,7%), Ferro (5,5%), Calcio (12,2%), Potassio (2,1%), Sodio (1,3%), Titanio (0,5%), Manganese (0,1%), Magnesio (5,1%), Perd. Fuoco (15,4%), pH leggermente alcalino.
Distribuidor	Biomedá, S.R.L.
Indicações	<i>Não apresentado</i>

C7	
Nome	ARGILA VERDE
Tipo	Pó
Quantidade	500 g
Composição	Argila verde
Distribuidor	MC- Morais e Costa & Cª Lda.
Indicações	Uso interno-bebível e externo- cataplasma.

C8	
Nome	ARGILA VERDE EVERJEUNE
Tipo	Pó
Quantidade	1000 g
Composição	Argila verde
Distribuidor	Dietisa S.L.
Indicações	Máscara de beleza/cataplasma. Ajuda na eliminação de inflamações, protector da pele, cicatrizante, absorvente.

Tabela A2 (continuação)- Ficha técnica das amostras comerciais segundo informações constantes na embalagem.

C10	
Nome	ARGILLE BLANCHE – Surfine
Tipo	Pó
Quantidade	200 g
Composição	Kaolin
Distribuidor	Cattier
Indicações	Máscara facial e corporal. Ação purificante, limpeza dos poros em profundidade.

C11	
Nome	ARGILLE VERTE
Tipo	Pasta
Quantidade	400 g
Composição	Aqua, Montmorillonite, Kaolin, Benzyl Alcohol, Sodium Benzoate, Potassium Sorbate, Lactic Acid, Parfum
Distribuidor	Cattier
Indicações	Máscara facial e corporal. Ação purificante, absorvente e regenerador, limpeza dos poros em profundidade.

C12	
Nome	Argila Branca Francesa
Tipo	Pó
Quantidade	100g
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	NDAustralia, Naturalis
Indicações	<i>Não Apresentado</i>

C13	
Nome	Argila Verde francesa
Tipo	Pó
Quantidade	100g
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	NDAustralia, Naturalis
Indicações	<i>Não Apresentado</i>

C14	
Nome	Lama Mineral Mar Morto
Tipo	Pasta
Quantidade	100g
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	NDAustralia, Naturalis
Indicações	Máscara facial e corporal. Ação purificante, absorvente e regenerador, limpeza dos poros em profundidade.

C17	
Nome	Bentonite So.Mi.Es
Tipo	Pó
Quantidade	1000g
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	So.Mi.Es
Indicações	Formulação de pelóide natural.

Tabela A2 (continuação)- Ficha técnica das amostras comerciais segundo informações constantes na embalagem.

C18	
Nome	Fango sulfurado extemporâneo desidratado
Tipo	Pó
Quantidade	400g
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	Averroes Laboratorios
Indicações	Fango.

C19	
Nome	Fango sulfurado extemporâneo com água sulfurada
Tipo	Pasta
Quantidade	400g + 500ml água sulfurada
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	Averroes Laboratorios
Indicações	Fango.

C20	
Nome	Argila verde especial
Tipo	Pó
Quantidade	1000g
Composição	SiO ₂ – 27.8%; Al ₂ O ₃ – 11.2%; Fe ₂ O ₃ – 2.3%; CaO – 25.5%; MgO – 4.6%; Na ₂ O – 0.05%; K ₂ O – 1.57%; TiO ₂ – 0.37%; P.R.- 26%
Distribuidor	Provida
Indicações	Uso externo.

C22	
Nome	Argila verde - regenerador natural
Tipo	Pó
Quantidade	1000g
Composição	SiO ₂ – 25.8%; Al ₂ O ₃ – 8.8%; Fe ₂ O ₃ – 2.99%; CaO – 26.9%; MgO – 4.5%; Na ₂ O – 0.37%; K ₂ O – 1.7%; TiO ₂ – 0.26%; P.R.- 28.07%
Distribuidor	Ignoramus
Indicações	Cataplasma quente ou frio, máscara facial e corporal.

C26	
Nome	Fanghi d'alga GUAM
Tipo	Pasta
Quantidade	400ml
Composição	<i>Não Apresentado</i>
Distribuidor	LACOTE
Indicações	Tópica, todo o corpo, anticelulítica.

C27	
Nome	Sulphur mask
Tipo	Pasta
Quantidade	100ml
Composição	Algas GUAM, caulino, enxofre, ácido azeláico, fito-extracto de malva e hissopo.
Distribuidor	LACOTE
Indicações	Máscara facial, dermopurificante, seboequilibrante.

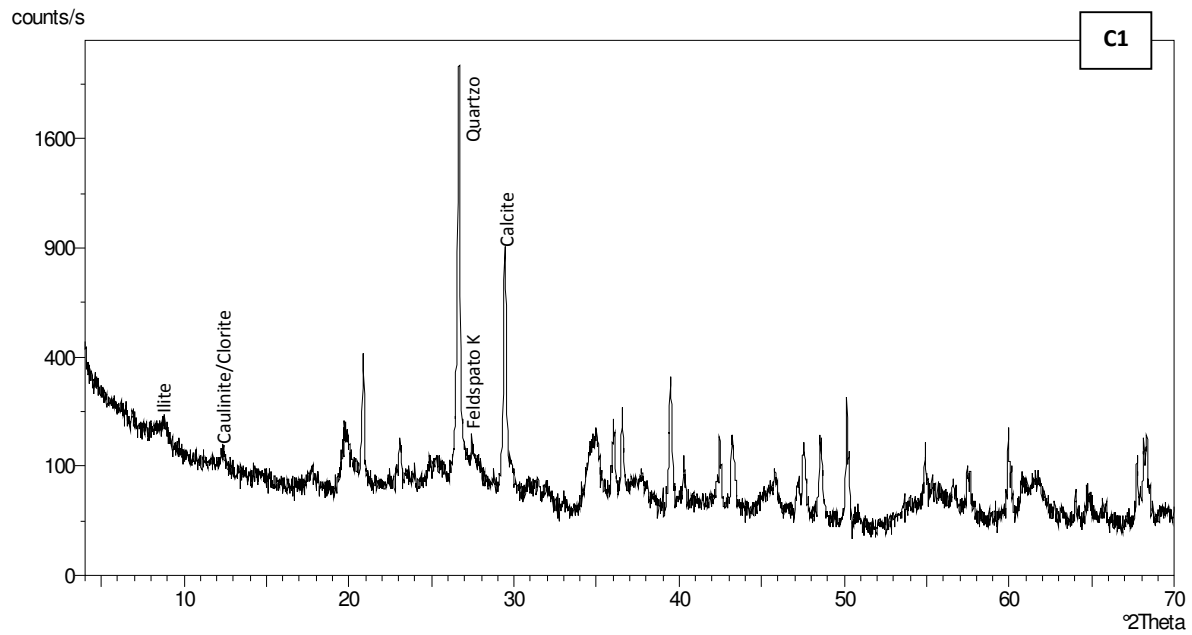


Fig. A3.1 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

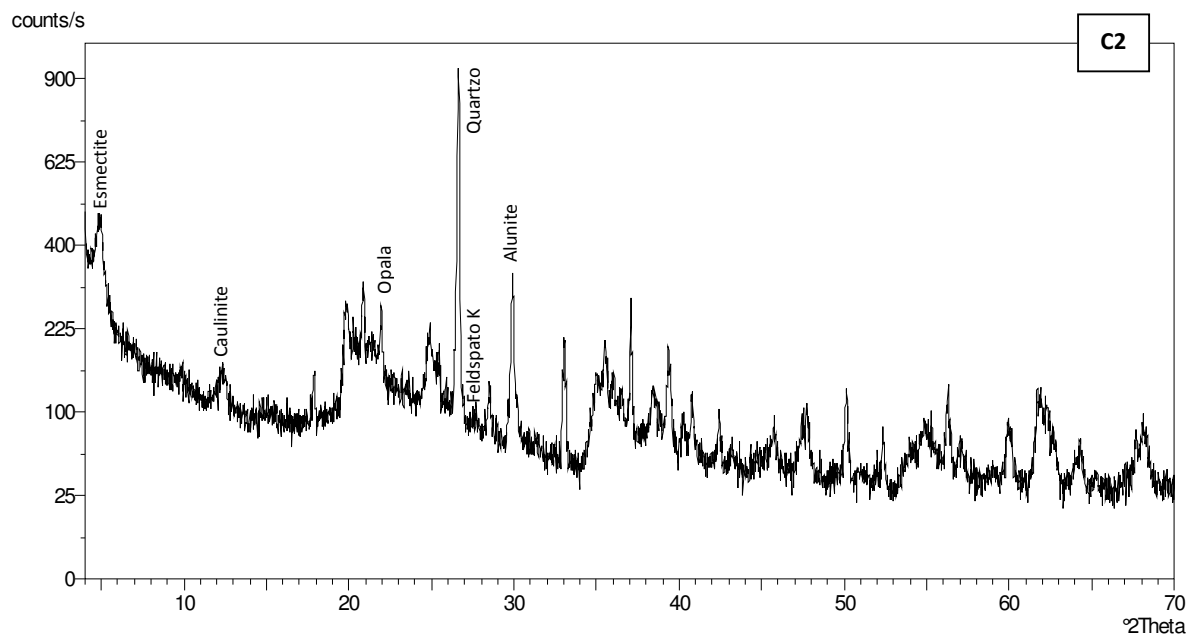


Fig. A3.2 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

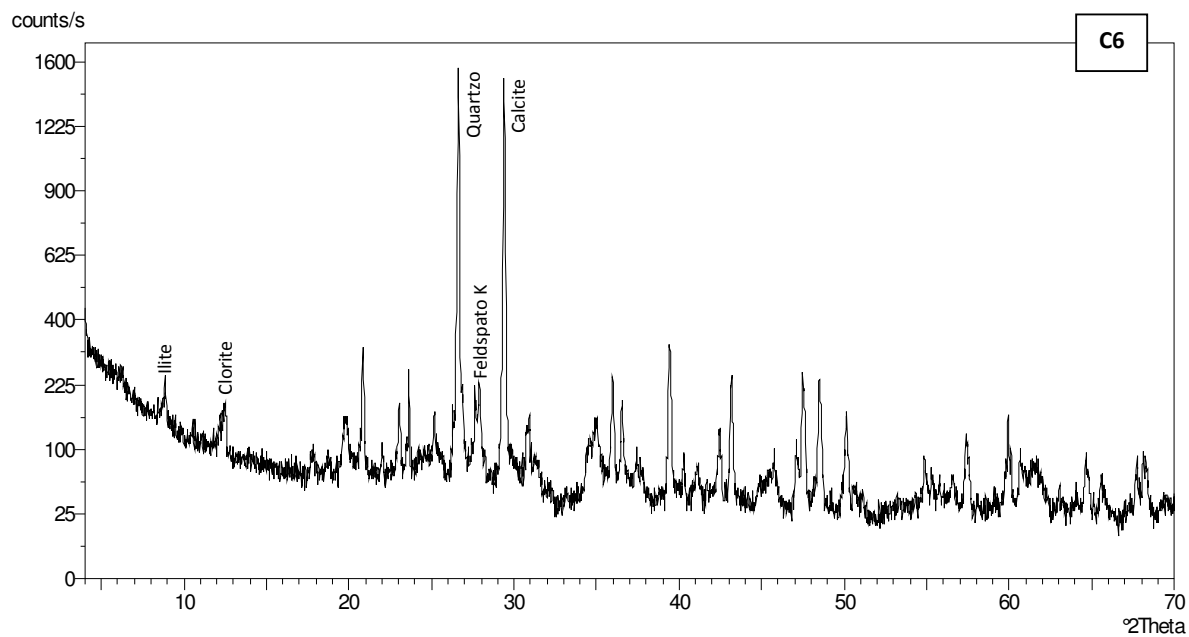


Fig. A3.3 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

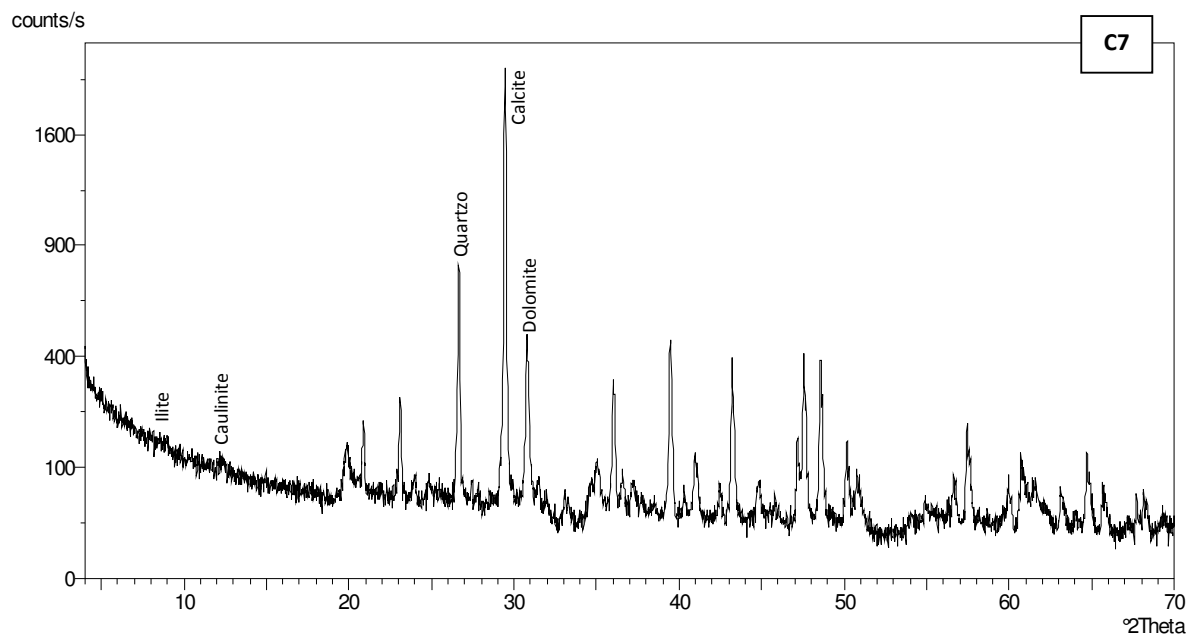


Fig. A3.4 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

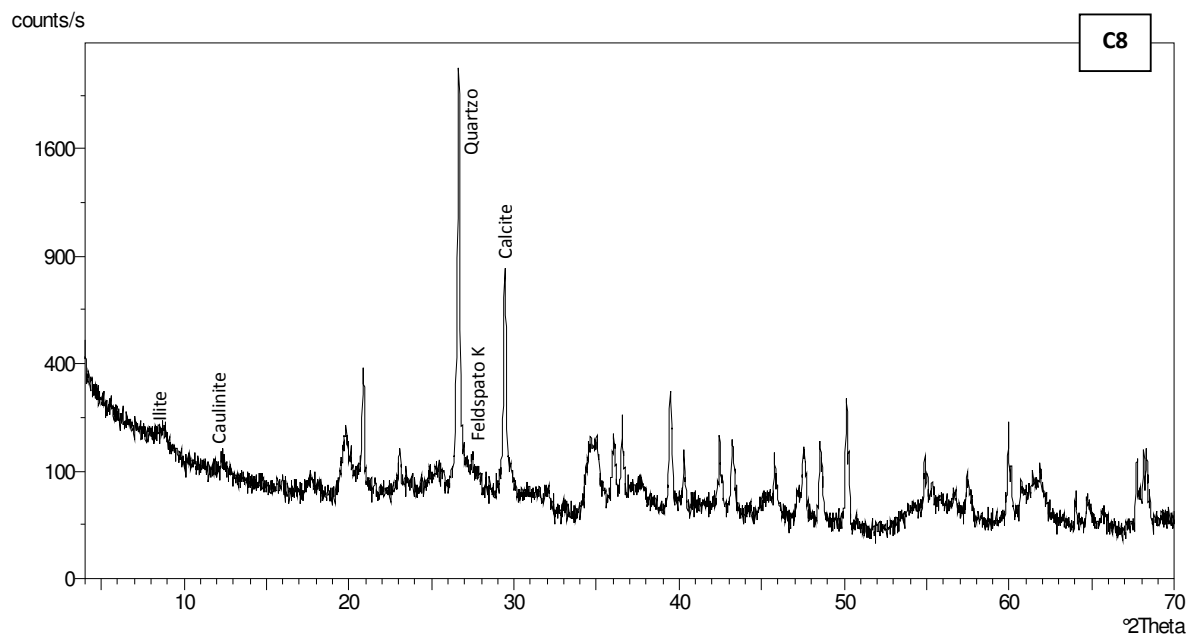


Fig. A3.5 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

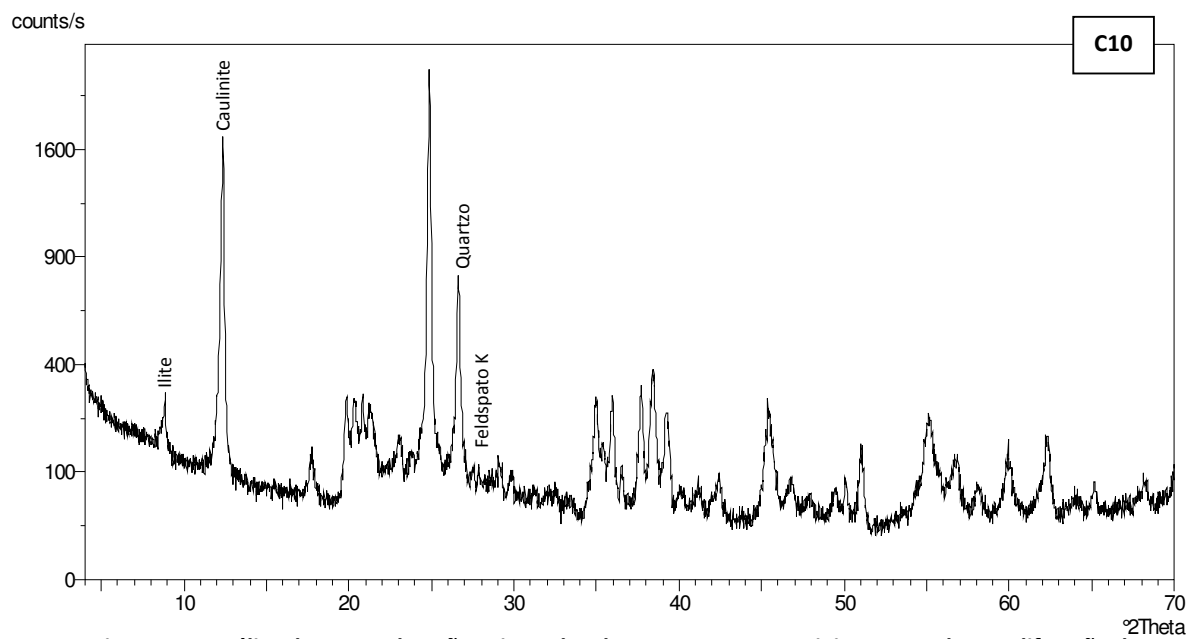


Fig. A3.6 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

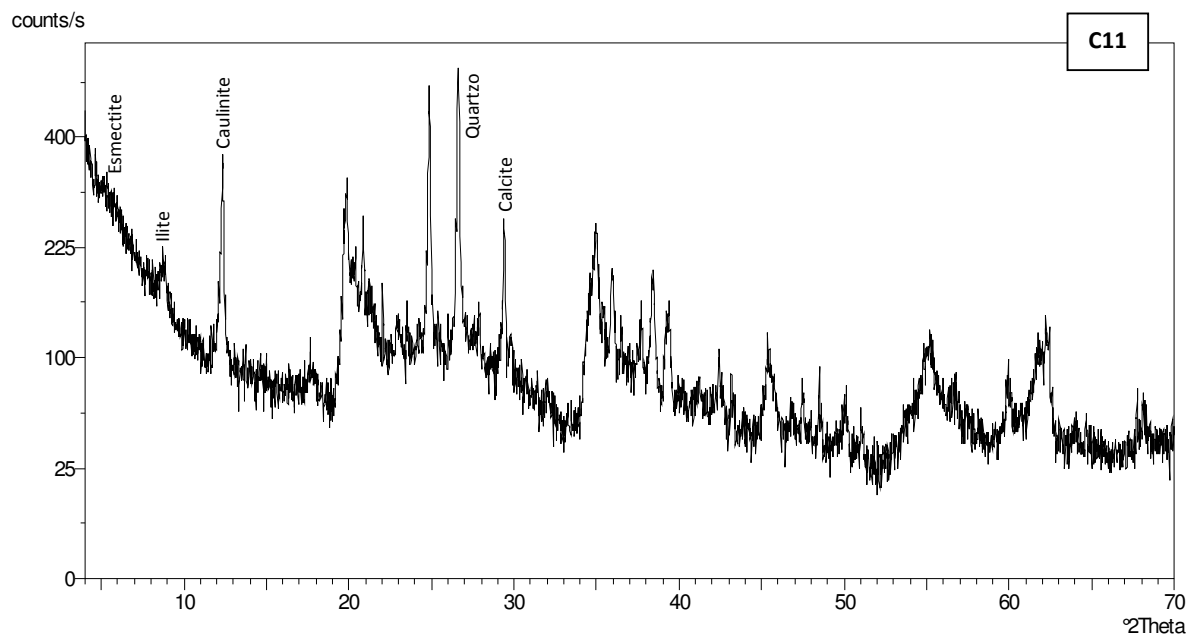


Fig. A3.7 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

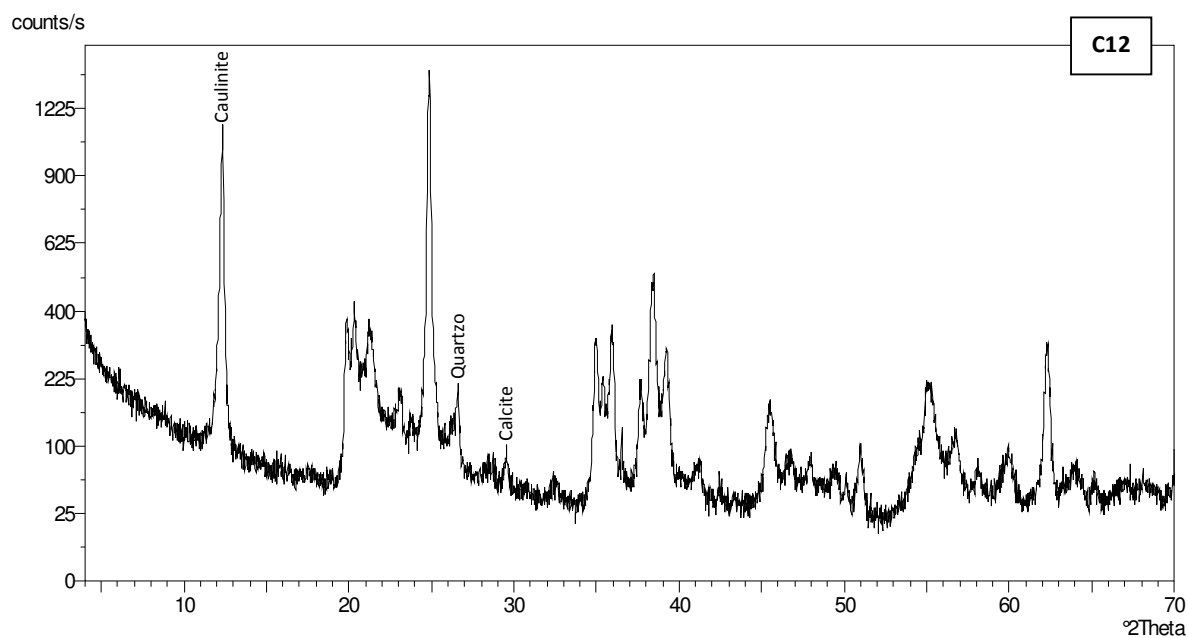


Fig. A3.8 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

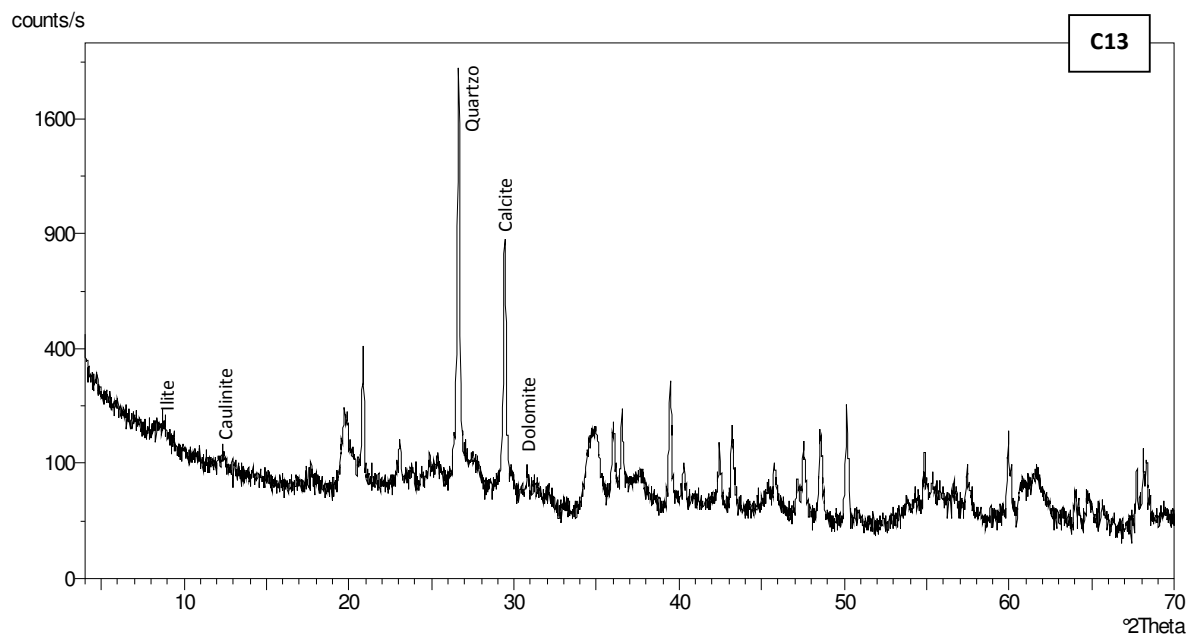


Fig. A3.9 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

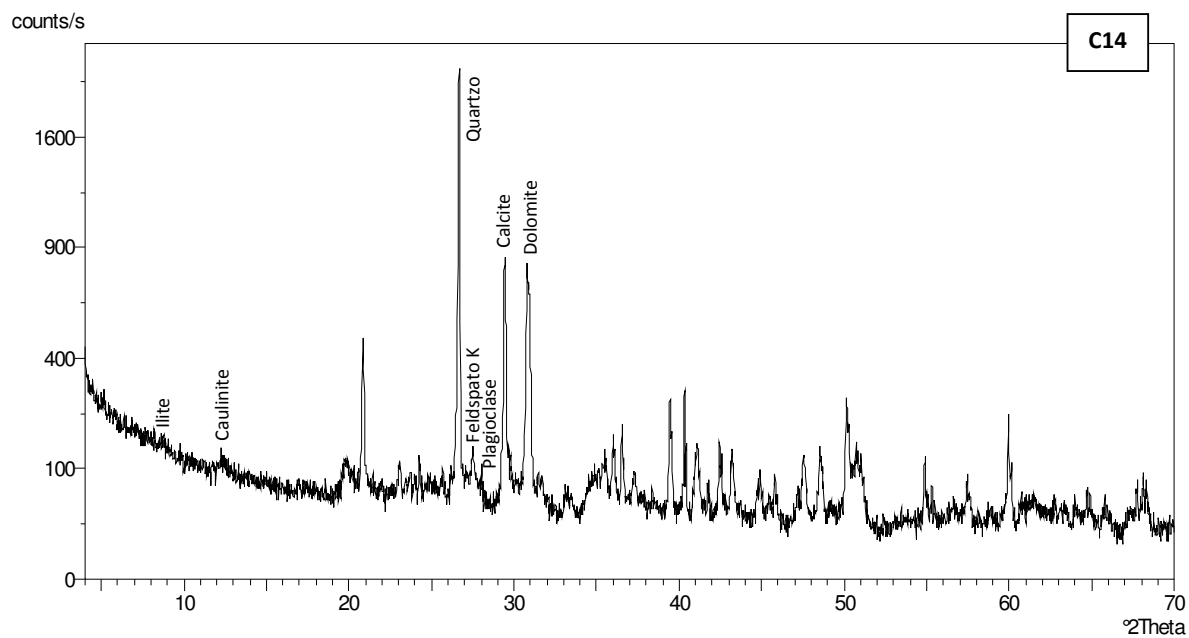


Fig. A3.10 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

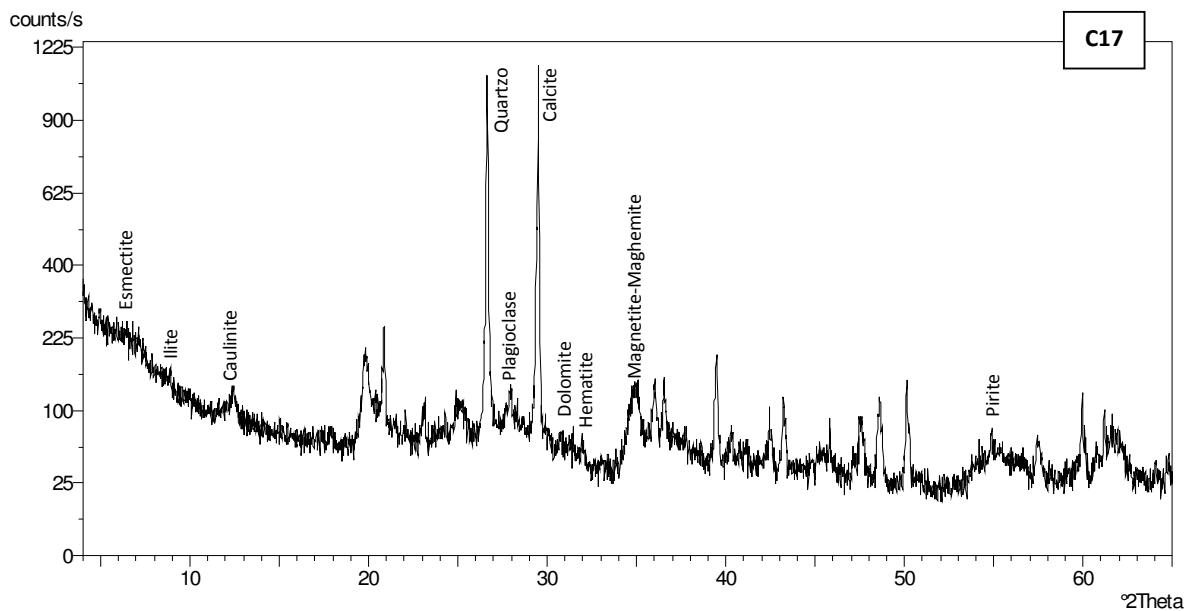


Fig. A3.11 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

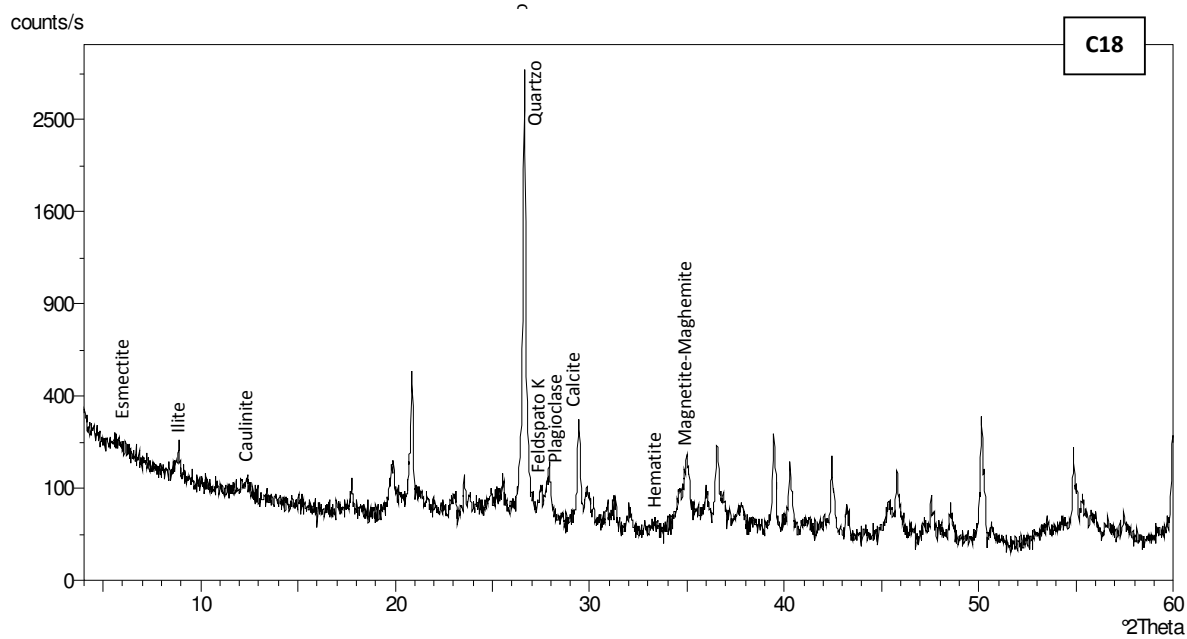


Fig. A3.12 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

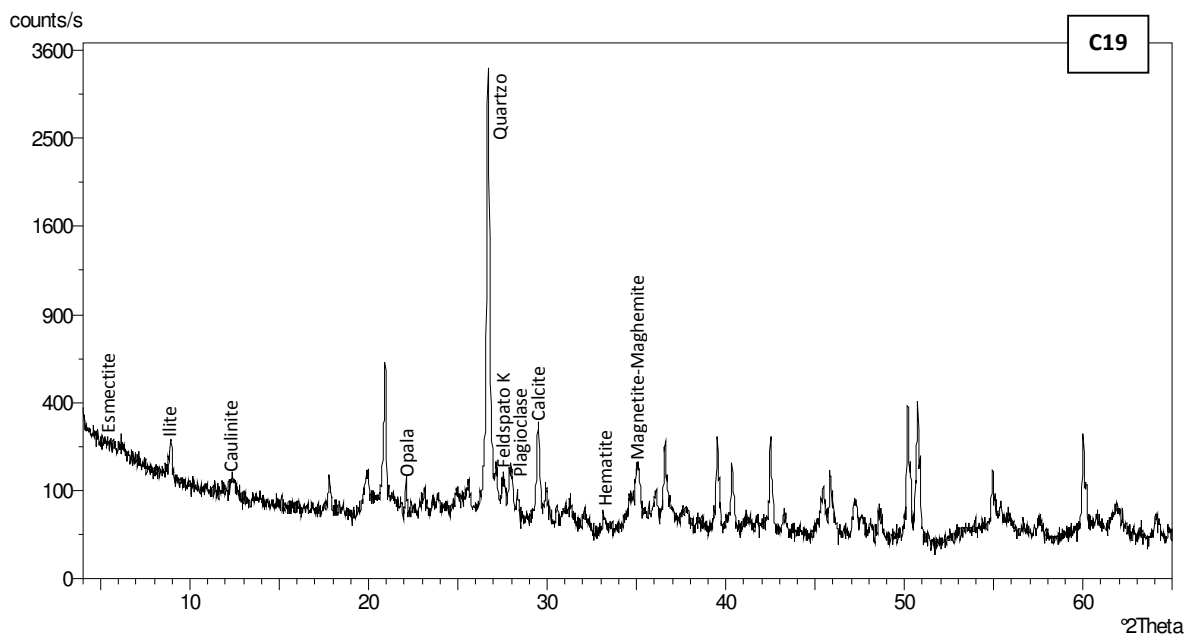


Fig. A3.13 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

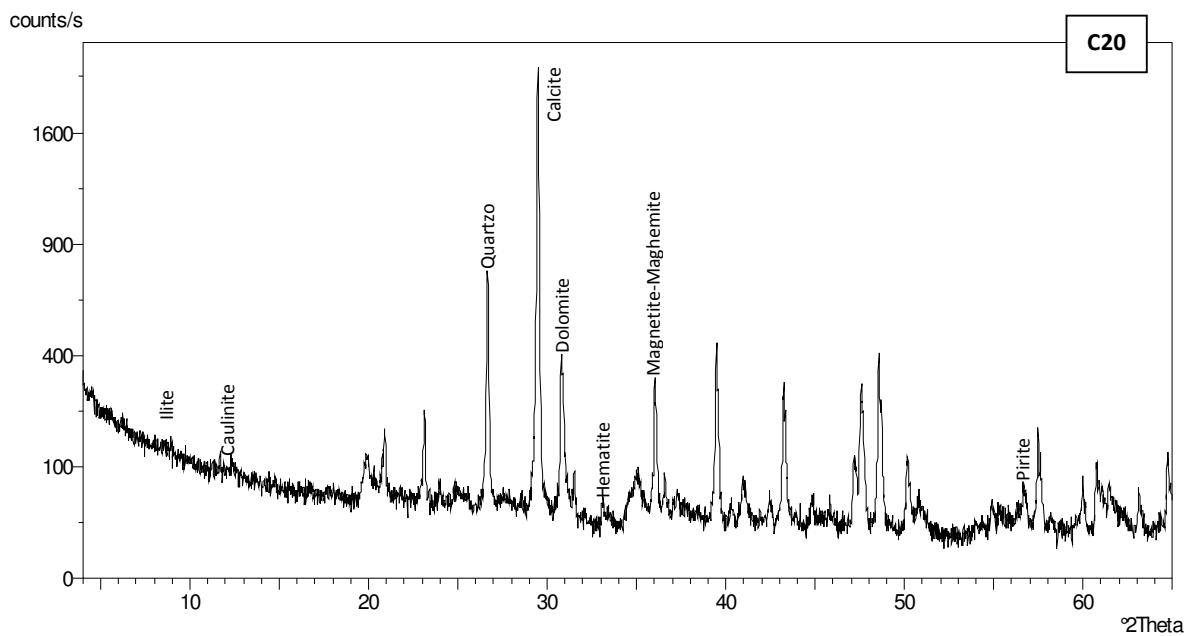


Fig. A3.14 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difracção de raios X.

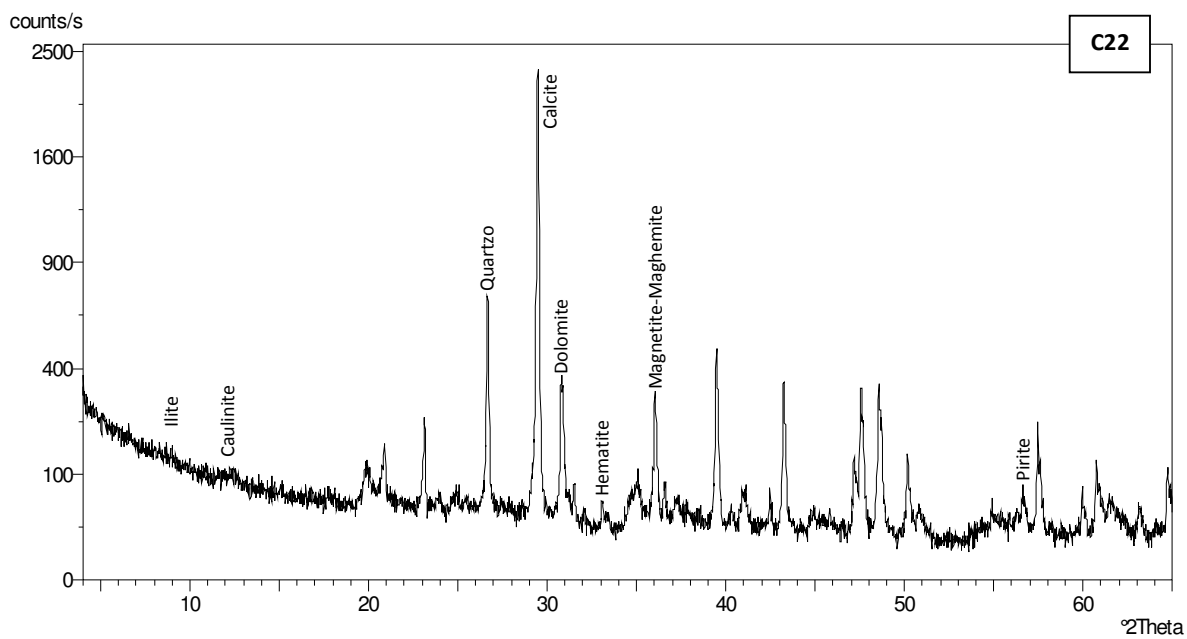


Fig. A3.15 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

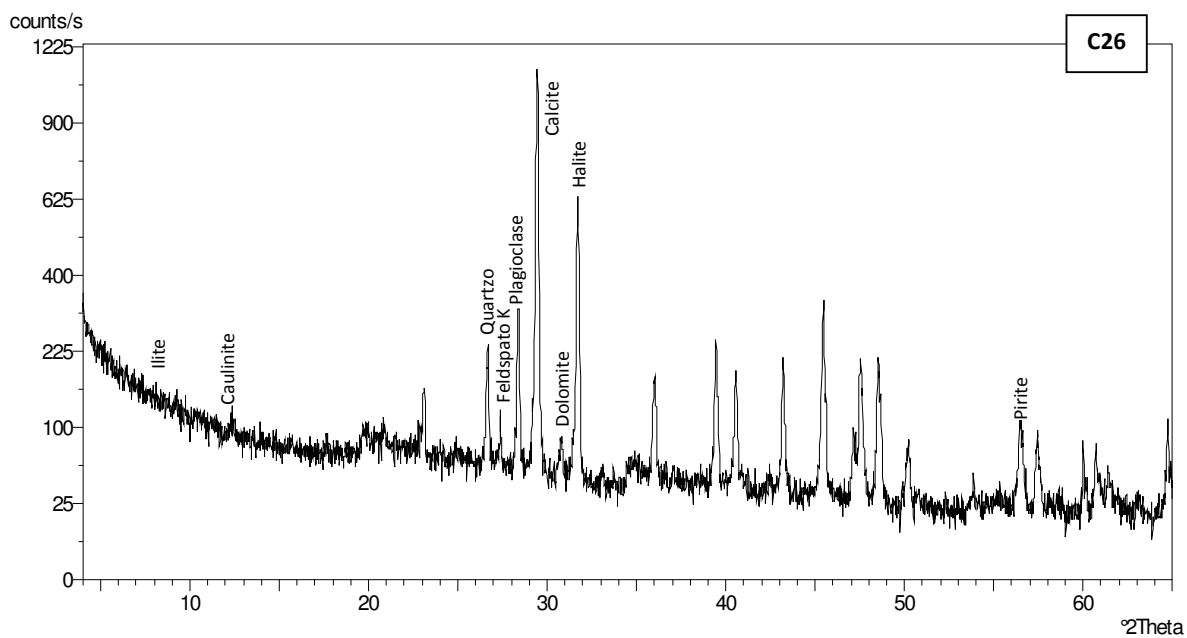


Fig. A3.16 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

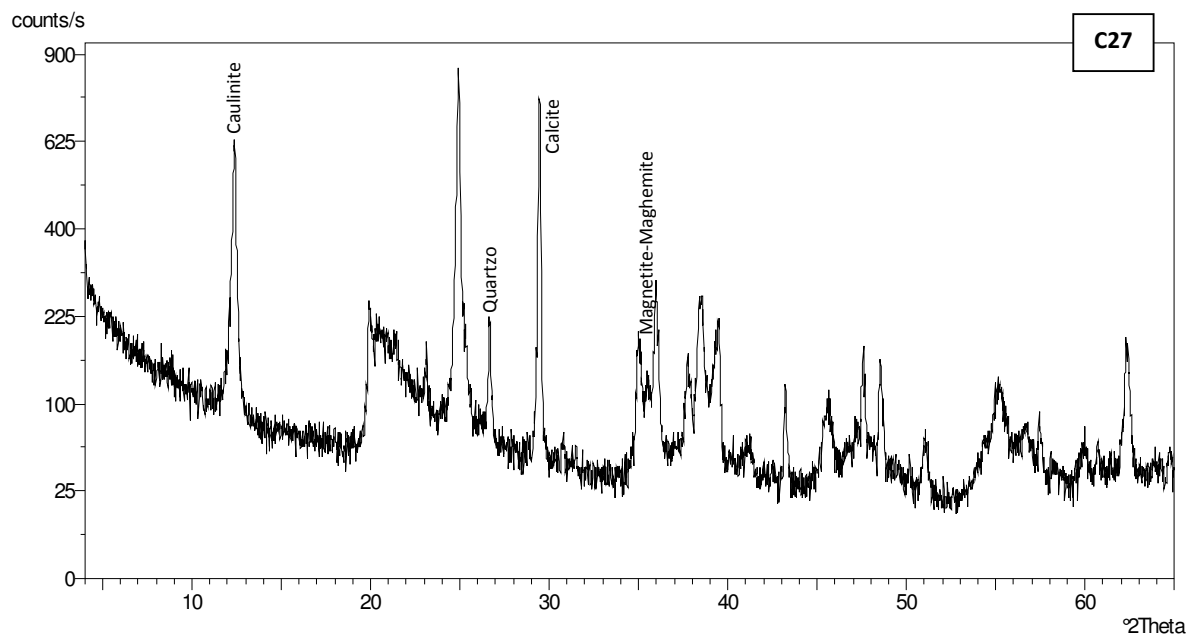


Fig. A3.17 – Análise de agregados não orientados das amostras comerciais em estudo por difração de raios X.

Tabela A4– Resultados de ICP-MS para os elementos vestigiais e terras raras das amostras comerciais estudadas.

Amostras comerciais	Elementos químicos												
	Ag	As	Au	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Hg	La
	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
C1	<0.1	4.5	<0.5	<20	155	0.2	0.2	8.4	15	14.1	3	<0.01	11
C2	<0.1	3.5	<0.5	<20	33	0.1	<0.1	11.2	7	22.3	2	0.93	9
C6	<0.1	1.7	0.7	<20	78	2.3	<0.1	0.1	<1	1.1	1	<0.01	11
C7	<0.1	21.8	1.5	<20	166	1.7	0.2	5.1	15	14.5	5	0.02	17
C8	<0.1	<0.5	<0.5	<20	6	0.5	<0.1	0.4	3	1.9	2	0.38	<1
C10	<0.1	5.5	0.6	37	99	<0.1	0.8	7.0	24	83.3	3	0.04	9
C11	<0.1	4.4	0.8	<20	15	0.2	<0.1	3.6	10	3.7	2	<0.01	4
C12	<0.1	<0.5	<0.5	<20	6	0.5	<0.1	0.4	3	1.9	2	0.38	<1
C13	<0.1	3.7	<0.5	<20	159	0.2	0.2	8.8	16	15.5	3	<0.01	11
C14	<0.1	5.5	0.6	37	99	<0.1	0.8	7.0	24	83.3	3	0.04	9
C17	<0.1	6.5	2.8	39	170	0.3	<0.1	15.2	30	41.6	9	0.12	24
C18	<0.1	16.6	1.6	<20	171	0.2	0.2	10.9	28	24.2	7	0.09	21
C19	<0.1	21.2	1.8	<20	208	0.3	0.1	13.6	33	28.1	9	0.05	24
C20	<0.1	5.7	<0.5	<20	38	0.3	<0.1	5.5	18	5.7	4	0.01	5
C22	<0.1	3.4	0.7	<20	11	0.3	<0.1	4.5	10	4.6	1	<0.01	4
C26	<0.1	18.4	1.1	<20	27	<0.1	0.1	1.8	6	6.5	<1	0.03	2
C27	<0.1	1.9	5.5	<20	25	0.2	<0.1	1.7	6	240.8	2	0.18	3

Tabela A4 (continuação)– Resultados de ICP-MS para os elementos vestigiais e terras raras das amostras comerciais estudadas.

Amostras comerciais	Elementos químicos													
	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sr	Th	Tl	U	V	W	Zn
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
C1	309	0.2	23.2	12.1	<0.1	2.7	<0.5	255	4.4	0.1	1.3	11	<0.1	42
C2	132	1.2	12.7	13.5	0.1	1.6	<0.5	28	4.1	0.2	0.8	7	<0.1	21
C6	4	<0.1	0.3	56.6	0.3	0.5	<0.5	30	6.4	0.1	3.7	<2	0.1	4
C7	309	0.5	13.0	74.7	0.3	2.6	<0.5	244	9.7	0.3	6.0	9	<0.1	39
C8	12	<0.1	1.1	4.1	<0.1	1.2	<0.5	22	18.3	<0.1	0.1	5	<0.1	2
C10	406	1.0	19.9	4.0	<0.1	3.7	0.7	263	2.0	<0.1	1.6	24	<0.1	45
C11	105	<0.1	10.6	5.3	<0.1	1.8	<0.5	195	2.3	0.1	0.6	12	<0.1	10
C12	12	<0.1	1.1	4.1	<0.1	1.2	<0.5	22	18.3	<0.1	0.1	5	<0.1	2
C13	317	<0.1	24.9	24.6	<0.1	2.9	<0.5	197	4.6	0.1	1.2	12	<0.1	43
C14	406	1.0	19.9	4.0	<0.1	3.7	0.7	263	2.0	<0.1	1.6	24	<0.1	45
C17	1246	1.1	32.0	11.1	0.1	5.5	<0.5	268	6.5	0.2	0.8	49	<0.1	72
C18	531	1.5	25.4	20.1	0.5	4.1	<0.5	94	9.0	0.2	1.0	40	<0.1	71
C19	561	1.5	31.4	28.6	0.5	4.6	<0.5	86	11.5	0.2	1.2	41	<0.1	96
C20	134	0.2	14.6	7.6	<0.1	2.6	1.5	181	3.0	0.2	0.9	33	<0.1	17
C22	101	0.1	13.0	6.7	<0.1	2.1	1.2	167	3.2	<0.1	n.d.	18	<0.1	9
C26	58	0.2	8.1	1.8	<0.1	0.8	0.8	563	1.0	<0.1	n.d.	6	<0.1	14
C27	41	0.7	7.4	31.3	0.1	0.8	0.8	244	<0.1	<0.1	n.d.	14	<0.1	74



Tabela A5 – Quantificação relativa (%) da comunidade diatomológica observada nas amostras de águas das Furnas, São Miguel (Açores).

Código	Taxa	#1		#3		#5		#6		#12		#13		#15		#20	
		Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out
ACUR= PMTC	<i>Achnanthes curtissima</i> Carter= <i>Psammothidium curtissimum</i> (Carter)Aboal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-
AEX	<i>Achnanthes exigua</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36.1	19.7	4.0	4.2	37.7	40.1
ALAP= NULA	<i>Achnanthes lapidosa</i> Krasske var. <i>lapidosa</i> Krasske=Nupela lapidosa (Lange-Bertalot) Lange-Bertalot var. <i>lapidosa</i>	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AOBG= KOBG	<i>Achnanthes oblongella</i> Oestrup= <i>Karayevia oblongella</i> (Oestrup) Aboal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
ADJK	<i>Achnantheidium jackii</i> Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-
ADMI	<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kützing) Czarnecki	0.7	0.3	-	-	-	-	4.0	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-
AMMO	<i>Amphora montana</i> Krasske	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	5.5	-	-	-
APED	<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
CCLE	<i>Caloneis clevei</i> (Lagerstedt) Cleve	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-	3.7	1.0
CHYA	<i>Caloneis hyalina</i> Hustedt	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CMOL	<i>Caloneis molaris</i> (Grunow) Krammer	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CYLS	<i>Cyclotella</i> Kützing ex Brebisson	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	2.6	-	4.2	4.4
DCBI	<i>Diadesmis contenta</i> (Grunow) var. <i>biceps</i> (Grunow in V. Heurck) Hamilton	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.5	-	-	-	-	-	-
DCOT	<i>Diadesmis contenta</i> (Grunow ex V. Heurck) Mann	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EOMI	<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-	-
EBIL	<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehrenberg) Mills var. <i>bilunaris</i>	-	-	-	-	3.2	12.2	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EEXI	<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
FPIN	<i>Fragilaria pinnata</i> Ehrenberg= <i>Staurosira mutabilis</i> (Wm Smith) Grunow	-	-	-	-	-	-	0.2	0.3	-	-	25.4	24.9	-	-	9.5	2.7
FULN	<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-
FVUL	<i>Frustulia vulgaris</i> (Thwaites) De Toni	-	-	-	-	-	-	2.2	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
GGRA	<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GPAR	<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing	1.0	16.3	-	-	7.4	7.3	8.7	10.8	-	-	-	-	7.8	-	-	1.0

Tabela A5 (continuação) – Quantificação relativa (%) da comunidade diatomológica observada nas amostras de águas das Furnas, São Miguel (Açores).

Código	Taxa	#1		#3		#5		#6		#12		#13		#15		#20	
		Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out
GPXS= GEXL	<i>Gomphonema parvulum</i> var. <i>exilissimum</i> Grunow= <i>Gomphonema exilissimum</i> (Grun.) Lange-Bertalot & Reichardt	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LKOT	<i>Luticola kotschy</i> (Grunow) in TDI3 Kelly	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
LUSP	<i>Luticola</i> Mann	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NATO= MAAT	<i>Navicula atomus</i> (Kützing) Grunow var. <i>atomus</i> = <i>Mayamaea atomus</i> (Kützing) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	27.0	-	-	-	-	-	-	-
NAPE= MPIM	<i>Navicula atomus</i> (Kützing) Grunow var. <i>permitis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot= <i>Mayamaea permitis</i> (Hustedt) Bruder & Medlin	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	-	1.9	-	-	-
NPEL= FPEL	<i>Navicula pelliculosa</i> (Brebisson ex Kützing) Hilse= <i>Fistulifera pelliculosa</i> (Breb.) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-
NPHY	<i>Navicula phyllepta</i> Kützing	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	3.5	-	-	-	-
NTEN	<i>Navicula tenelloides</i> Hustedt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-
NVEN	<i>Navicula veneta</i> Kützing	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	1.7	1.7	4.0	-	-	0.7
NACD	<i>Nitzschia acidoclinata</i> Lange-Bertalot	-	15.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NAMP	<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow f. <i>amphibia</i>	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.6	1.2	0.2	0.2
NCLA	<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	-	-	-	-	3.7	1.4	26.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NCOM	<i>Nitzschia communis</i> Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.3	0.5	-	-
NICO	<i>Nitzschia commutata</i> Grunow in Cleve et Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
NDIS	<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.7	5.2	3.8	0.5	-	-
NFIC	<i>Nitzschia filiformis</i> var. <i>conferta</i> (Richter) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NFON	<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow in Cleve et Möller	0.7	-	-	-	-	-	4.0	1.3	-	-	4.0	-	1.7	-	-	-
NFPE	<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow var. <i>pelagica</i> Hustedt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-
NIFR	<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow var. <i>frustulum</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	0.2	-
NHAN	<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	3.2	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-
NINC	<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	2.5	-	25.4	0.5	-	1.5	3.1	-	-	-
NLAN	<i>Nitzschia lanceolata</i> W. M. Smith	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
NMIC	<i>Nitzschia microcephala</i> Grunow in Cleve & Moller	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
NPAL	<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	12.5	19.5	2.2	-	0.7
NIPM	<i>Nitzschia perminuta</i> (Grunow) M. Peragallo	0.7	12.5	-	-	-	-	0.7	1.3	-	-	2.0	5.5	9.7	3.5	0.5	-
NREC	<i>Nitzschia recta</i> Hantzsch in Rabenhorst	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NSOC	<i>Nitzschia sociabilis</i> Hustedt	0.7	2.8	-	2.0	-	-	1.5	1.0	-	-	-	-	3.8	-	-	-

Tabela A5 (continuação) – Quantificação relativa (%) da comunidade diatomológica observada nas amostras de águas das Furnas, São Miguel (Açores).

Código	Taxa	#1		#3		#5		#6		#12		#13		#15		#20	
		Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out	Prim	Out
NISP	<i>Nitzschia</i> Hassal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
NTHR	<i>Nitzschia</i> cf. <i>thermalis</i> (Kützing) Auerswald in Rabenhorst var. <i>minor</i> (Hilse) Grunow	-	-	99.8	98.0	-	-	4.7	-	8.5	11.8	-	-	-	-	-	-
NTUB	<i>Nitzschia tubicola</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	-	-	-	-	-	-	-
PACO	<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PGIB	<i>Pinnularia gibba</i> Ehrenberg	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-
PJOC	<i>Pinnularia jocolata</i> Manguin (Krammer)	-	-	-	-	-	-	-	-	29.8	79.0	9.5	19.7	-	-	-	-
PLUN	<i>Pinnularia lundii</i> Hustedt var. <i>lundii</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
PMIC	<i>Pinnularia microstauron</i> (Ehrenberg) Cleve	-	1.0	-	-	1.0	-	19.7	26.5	-	-	0.2	-	-	-	-	-
POBS	<i>Pinnularia obscura</i> Krasske	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.5	-	-	-	-	-	-
PPVS	<i>Pinnularia parvulissima</i> Krammer	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
PSCA	<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory	93.1	44.3	0.2	-	84.1	78.8	3.5	-	-	5.8	1.2	-	1.9	85.2	39.7	49.0
PSEL	<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory var. <i>elongata</i> Krammer	-	-	-	-	-	-	-	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-
PSGI	<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
PTVF	<i>Pinnularia trivialiformis</i> Lange-Bertalot & Metzeltin	-	1.5	-	-	-	-	3.2	41.8	-	-	-	-	-	-	-	-
PLFR	<i>Planothidium frequentissimum</i> (Lange-Bertalot) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	0.2	0.2	1.0	1.2	2.5	-
RGIB	<i>Rhopalodia gibba</i> (Ehr.) O. Muller var. <i>gibba</i>	1.0	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1	-	-	-
RGBL	<i>Rhopalodia gibberula</i> (Ehr.) O. Muller	-	-	-	-	-	0.2	0.7	0.5	-	-	1.0	2.0	-	-	1.2	-

Prim – Primavera; Out – Outono.

Tabela A6 – Quantificação relativa (%) da comunidade diatomológica observada nas amostras de lamas de caldeiras de São Miguel (Açores).

Código	Taxa	Lagoa	Ribeira Grande
APED	<i>Amphora pediculus</i> (Kützing) Grunow	0.5	-
AINA	<i>Amphora inariensis</i> Krammer	-	0.5
AVEN	<i>Amphora veneta</i> Kützing	-	0.2
AUGR	<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	7.5	0.5
CEUG	<i>Cocconeis euglypta</i> Ehr.	-	2.4
CPLI=CLNT	<i>Cocconeis placentula</i> Ehr. var. <i>lineata</i> (Ehr.) Van Heurck= <i>Cocconeis lineata</i> Ehr.	-	1.0
DTEN	<i>Denticula tenuis</i> Kützing	2.3	-
DCOT	<i>Diadesmis contenta</i> (Grunow ex V. Heurck) Mann	1.0	-
DOBL	<i>Diploneis oblongella</i> (Naegeli) Cleve-Euler	0.3	-
EBIL	<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehr.) Mills	2.5	-
EMUC	<i>Eunotia bilunaris</i> var <i>mucophila</i> Lange-Bertalot	1.0	-
EEXI	<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	0.5	0.2
EOMI	<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	4.3	0.2
FBIC	<i>Fragilaria bicapitata</i> A. Mayer	0.3	-
FCAP	<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres	-	0.2
FULN	<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch.) Lange-Bertalot	4.5	0.5
GDEC	<i>Geissleria decussis</i> (Ostrup) Lange-Bertalot & Metzeltin	1.0	-
GACU	<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehr.	-	0.5
GCLA	<i>Gomphonema clavatum</i> Ehr.	-	0.7
GOMP	<i>Gomphonema</i> Ehr.	1.5	0.5
GMIN	<i>Gomphonema minutum</i> Agardh	0.3	-
GPAR	<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützing) Kützing	1.3	5.0
GPUM	<i>Gomphonema pumilum</i> (Grunow) Reichardt & Lange-Bertalot	1.0	-
GRHB	<i>Gomphonema rhombicum</i> Fricke	-	53.9
GTRU	<i>Gomphonema truncatum</i> Ehr.	-	6.9
HSUT	<i>Hippodonta subtilissima</i> Lange-Bertalot Metzeltin & Witkowski	0.3	-
MPMI	<i>Navicula atomus</i> (Kützing) Grunow var. <i>permitis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot= <i>Mayamaea permitis</i> (Hustedt) Bruder & Medlin	1.8	-
NGRE	<i>Navicula gregaria</i> Donkin	3.3	-

Tabela A6 (continuação) – Quantificação relativa (%) da comunidade diatomológica observada nas amostras de lamas de caldeiras de São Miguel (Açores).

Código	Taxa	Lagoa	Ribeira Grande
NRCH	<i>Navicula reichardtiana</i> Lange-Bertalot	-	0.2
NVEN	<i>Navicula veneta</i> Kützing	4.0	-
SSEM	<i>Sellaphora seminulum</i> (Grunow) D. G. Mann	0.8	-
NAMP	<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow	2.5	-
NCLA	<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	0.5	-
NCOM	<i>Nitzschia communis</i> Rabenhorst	2.0	-
NFON	<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow in Cleve et Möller	-	1.0
NIFR	<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow	4.8	1.0
NHAN	<i>Nitzschia hantzschiana</i> Rabenhorst	4.5	-
NITZ	<i>Nitzschia</i> Hassal	1.5	-
NINC	<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	5.3	-
NPAL	<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith	1.5	-
NIPM	<i>Nitzschia perminuta</i> (Grunow) M. Peragallo	1.8	0.2
NTHR	<i>Nitzschia thermalis</i> (Kützing) Auerwald in Rabh. var. <i>minor</i> (Hilse) Grun.	-	4.8
NIVA	<i>Nitzschia valdestriata</i> Aleem & Hustedt	0.8	-
PACO	<i>Pinnularia acoricola</i> Hustedt	4.3	4.5
PINU	<i>Pinnularia</i> Ehr.	1.0	-
PMIC	<i>Pinnularia microstauron</i> Ehr.	0.3	-
PSCA	<i>Pinnularia subcapitata</i> Gregory	4.3	1.4
PSGI	<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer	5.3	-
PSUN	<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer var. <i>undulata</i> Krammer	0.3	-
PVIR	<i>Pinnularia viridis</i> (Nitzsch) Ehr.	0.5	-
PLFR	<i>Planothidium frequentissimum</i> (Lange-Bertalot) Lange-Bertalot	-	1.2
PTLA	<i>Planothidium lanceolatum</i> (Brebisson ex Kützing) Lange-Bertalot	16.0	0.7
RABB	<i>Rhoicosphenia abbreviata</i> (C. Agardh) Lange-Bertalot	-	10.9
RGBL	<i>Rhopalodia gibberula</i> (Ehr.) O. Muller	0.5	1.0
STHE	<i>Stauroneis thermicola</i> (Petersen) Lund	0.5	-
SBRV=FBRE	<i>Staurosira brevistriata</i> (Grunow) Grunow= <i>Fragilaria brevistriata</i> Grunow	2.5	-

Tabela A7 – Resultados de ICP-MS da água mineral das Furnas, S. Miguel, utilizada no primeiro ensaio de maturação.

Elemento químico		Concentração
Ag	ppb	<.05
Al	ppb	87
As	ppb	1299.8
Au	ppb	<.05
B	ppb	9057
Ba	ppb	0.55
Be	ppb	4.61
Bi	ppb	<.05
Br	ppb	369
Ca	ppb	13029
Cd	ppb	<.05
Ce	ppb	0.01
Cl	ppm	133
Co	ppb	0.02
Cr	ppb	18.7
Cs	ppb	6.71
Cu	ppb	0.3
Dy	ppb	<.01
Er	ppb	<.01
Eu	ppb	<.01
Fe	ppb	327
Ga	ppb	5.98
Gd	ppb	<.01
Ge	ppb	28.66
Hf	ppb	<.02
Hg	ppb	<.1
Ho	ppb	<.01
In	ppb	<.01
Ir	ppb	0.11
K	ppb	39206
La	ppb	<.01
Li	ppb	194.7
Lu	ppb	<.01
Mg	ppb	6834
Mn	ppb	198.96
Mo	ppb	8

Elemento químico		Concentração
Na	ppb	386483
Nb	ppb	0.17
Nd	ppb	0.01
Ni	ppb	<.2
Os	ppb	<.05
P	ppb	109
Pb	ppb	0.1
Pd	ppb	<.2
Pr	ppb	<.01
Pt	ppb	<.01
Rb	ppb	129.14
Re	ppb	<.01
Rh	ppb	0.02
Ru	ppb	<.05
S	ppm	12
Sb	ppb	32.68
Sc	ppb	47
Se	ppb	2.2
Si	ppb	154373
Sm	ppb	<.02
Sn	ppb	<.05
Sr	ppb	46.17
Ta	ppb	<.02
Tb	ppb	<.01
Te	ppb	<.05
Th	ppb	<.05
Ti	ppb	29
Tl	ppb	0.01
Tm	ppb	<.01
U	ppb	<.02
V	ppb	1.5
W	ppb	42.97
Y	ppb	0.01
Yb	ppb	<.01
Zn	ppb	0.6
Zr	ppb	<.02

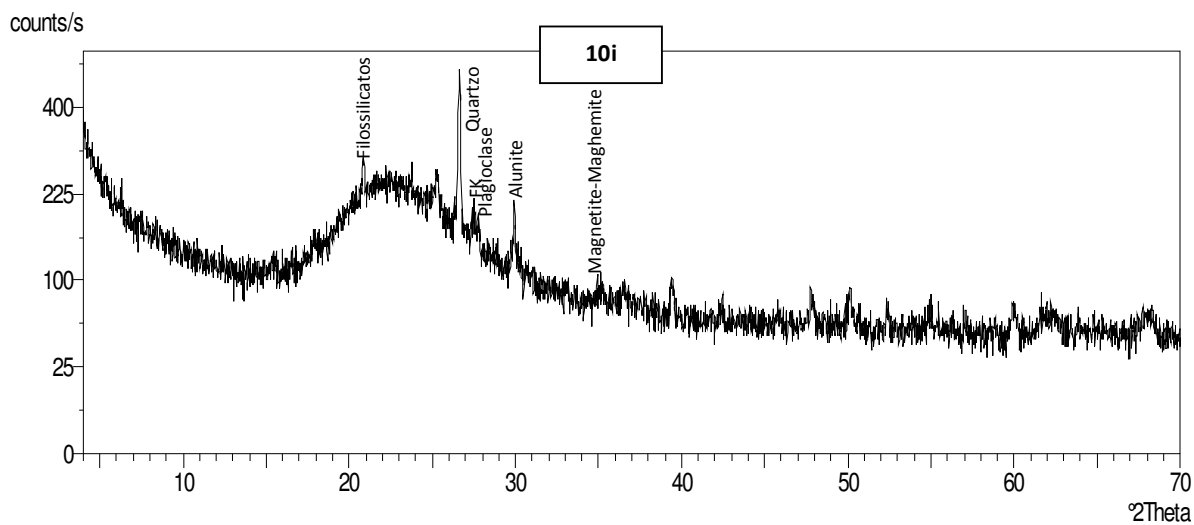


Fig. A8.1 – Análise de agregados não orientados da amostra das Furnas (10) inicial por difracção de raios

X.

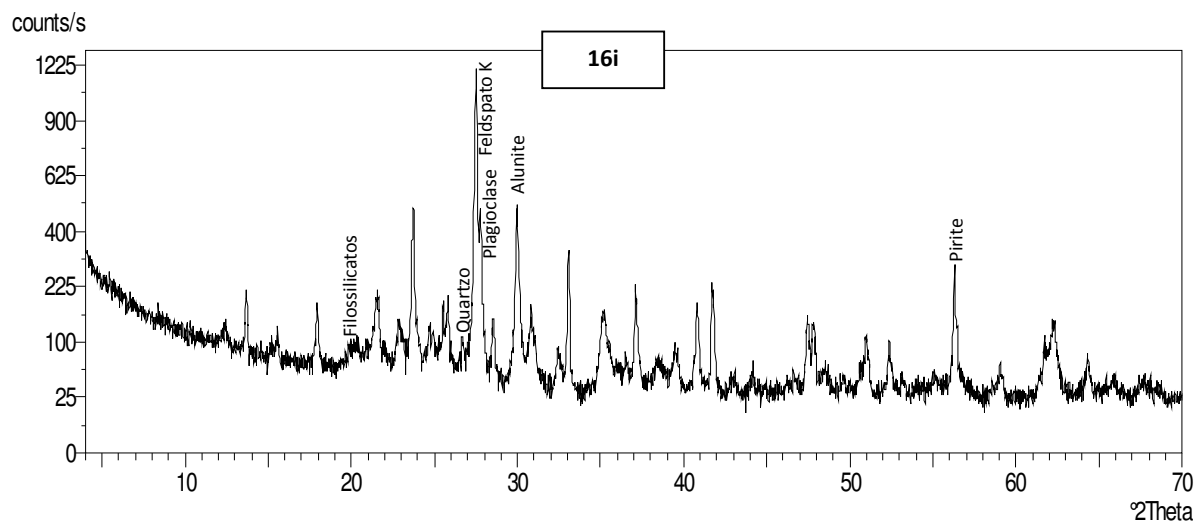


Fig. A8.2 – Análise de agregados não orientados da amostra da Lagoa (16) inicial por difracção de raios X.

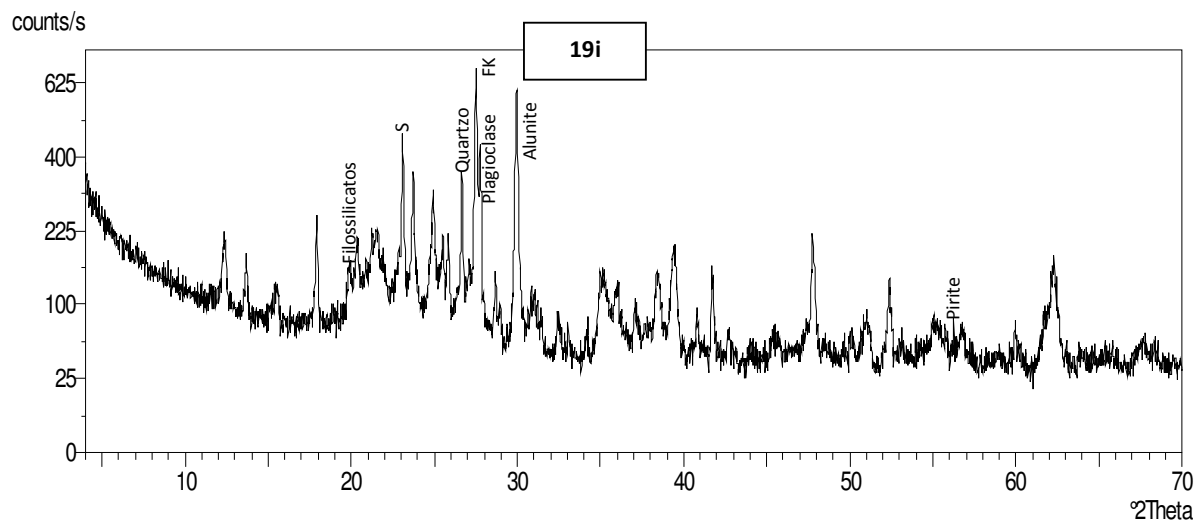


Fig. A8.3 – Análise de agregados não orientados da amostra da Ribeira Grande (19) inicial por difracção de raios X.

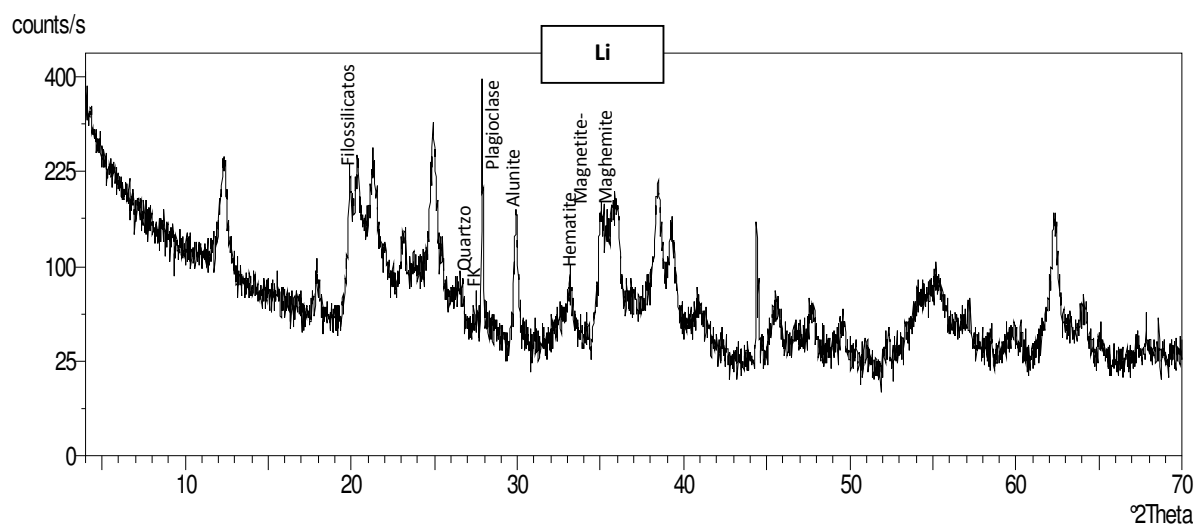


Fig. A8.4 – Análise de agregados não orientados da amostra inicial das Furnas do Enxofre (L), ilha Terceira por difracção de raios X.

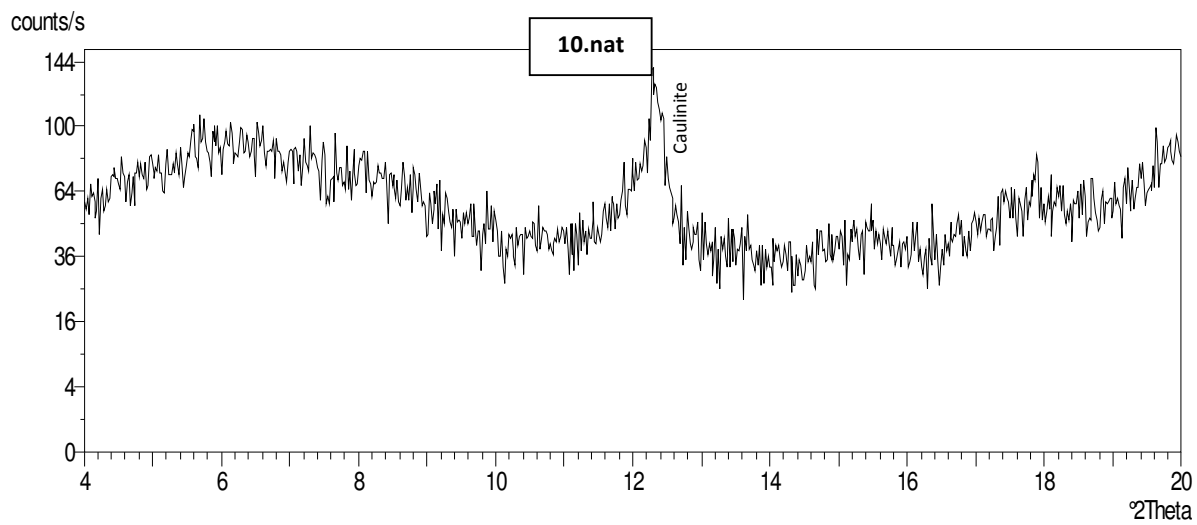


Fig. A8.5 – Análise de agregados orientados da amostra inicial das Furnas (10) por difracção de raios X.

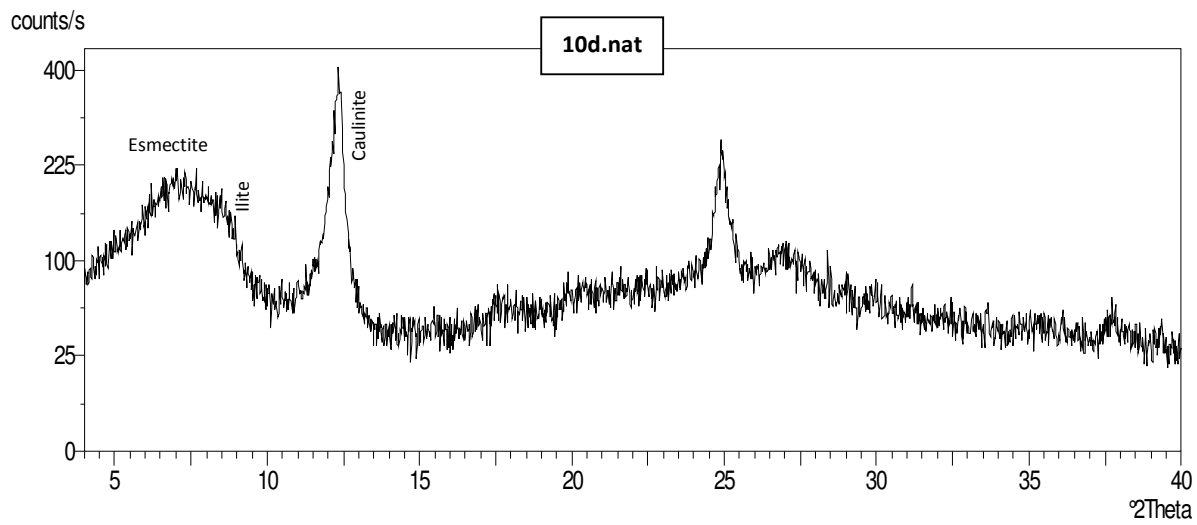


Fig. A8.6 – Análise de agregado orientados da amostra maturada das Furnas (10d) por difracção de raios X.

Tabela A9 – Caracterização geoquímica (elementos maiores) das amostras de lama iniciais e após o primeiro ensaio de maturação.

		Elementos maiores (%)										P.R. (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	
Amostras	10i	85.81	4.74	0.85	0.03	0.03	0.13	0.67	0.83	1.27	0.04	5.60
	10A	77.23	8.72	1.57	0.06	0.14	0.21	1.40	1.89	1.28	0.08	7.40
	10B	77.03	8.72	1.57	0.05	0.13	0.22	1.36	1.87	1.26	0.08	7.70
	10C	68.74	14.19	2.55	0.07	0.45	0.20	1.09	2.21	1.25	0.14	9.10
	10D	68.73	14.02	2.59	0.07	0.41	0.20	1.07	2.22	1.26	0.14	9.30
	10E	70.26	12.31	2.56	0.06	0.29	0.21	1.19	2.39	1.28	0.13	9.30
	10F	69.94	12.40	2.53	0.06	0.31	0.21	1.26	2.37	1.28	0.13	9.50
	16i	47.10	20.30	7.57	0.05	0.16	0.59	3.28	4.67	1.94	0.33	14.00
	16A	48.36	20.39	6.68	0.05	0.40	0.59	3.24	4.63	1.85	0.31	13.50
	16B	50.56	19.80	5.78	0.06	0.20	0.60	3.47	4.69	1.75	0.30	12.80
	16C	49.54	19.99	6.24	0.05	0.16	0.57	3.28	4.62	1.84	0.31	13.40
	16D	48.50	19.85	6.41	0.05	0.18	0.59	3.35	4.63	1.82	0.32	14.30
	16E	49.74	19.98	6.07	0.05	0.17	0.59	3.42	4.68	1.79	0.31	13.20
	16F	49.84	19.84	6.08	0.05	0.16	0.59	3.35	4.67	1.80	0.31	13.30
	19i	51.96	19.29	1.59	0.02	0.05	0.18	1.85	3.11	1.62	0.24	20.10
	19A	52.39	19.83	1.65	0.02	0.03	0.18	1.77	2.84	1.56	0.23	19.50
	19B	52.42	19.80	1.66	0.02	0.06	0.18	1.77	2.83	1.56	0.22	19.50
	19C	52.45	21.50	1.89	0.02	0.08	0.18	1.75	2.80	1.58	0.25	17.50
	19D	50.92	19.22	1.61	0.02	0.04	0.18	1.62	2.49	1.47	0.23	22.20
	19E	50.19	20.76	1.82	0.01	0.03	0.16	1.62	2.58	1.49	0.25	21.10
	19F	54.18	20.36	1.65	0.02	0.10	0.18	1.59	2.63	1.55	0.25	17.50
	Li	40.69	29.89	12.02	0.09	0.07	0.02	1.15	1.15	1.41	0.20	13.30
	LA	32.22	30.23	12.68	0.07	0.08	0.01	0.86	1.82	1.95	0.38	19.70
	LB	32.25	29.95	12.56	0.07	0.17	0.03	1.12	1.88	1.91	0.37	19.70
	LC	40.68	29.82	12.09	0.09	0.07	0.02	1.17	1.13	1.41	0.21	13.30
	LD	40.68	29.78	12.03	0.09	0.09	0.02	1.26	1.15	1.39	0.21	13.30
	LE	39.74	30.98	11.34	0.07	0.06	0.01	0.85	1.08	1.27	0.20	14.40
	LF	39.58	30.94	11.28	0.07	0.14	0.02	0.94	1.06	1.27	0.20	14.50

i – inicial; P.R. – Perda-ao-Rubro.

Tabela A10 – Dados de ICP-MS para a caracterização geoquímica das amostras de lama iniciais e maturadas (primeiro ensaio de maturação).

	Amostras																											
	10i	10A	10B	10C	10D	10E	10F	16i	16A	16B	16C	16D	16E	16F	19i	19A	19B	19C	19D	19E	19F	Li	LA	LB	LC	LD	LE	LF
As (ppm)	6.1	26.0	27.2	71.3	73.0	59.3	62.0	3.6	4.2	3.9	3.4	3.9	3.4	3.4	1.1	1.4	1.6	1.8	2.1	1.8	2.1	1.8	2.4	2.1	2.6	2.6	2.2	1.9
Ba (ppm)	125	48	51	22	20	21	25	44	54	47	49	48	49	48	12	14	14	15	14	14	16	30	23	21	19	19	19	19
Cd (ppm)	<0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
Co (ppm)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	6.8	6.2	6.1	6.0	6.3	5.6	5.9	1.3	1.3	1.2	1.7	1.3	1.2	2.0	0.3	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3
Cr (ppm)	<1	3	3	3	3	2	3	3	4	3	3	4	3	3	5	12	15	13	17	14	16	7	17	17	8	7	9	9
Cu (ppm)	5.4	3.3	3.5	2.6	2.5	1.7	1.6	10.8	11.0	10.8	9.9	9.9	9.9	10.4	35.2	29.0	28.1	47.6	28.7	27.1	44.3	2.4	4.1	4.0	3.9	3.9	3.1	2.5
Ga (ppm)	<1	2	2	6	6	5	5	4	5	5	5	5	5	5	9	11	11	13	13	12	13	19	18	19	19	20	18	18
Hg (ppm)	0.11	0.17	0.17	0.24	0.26	0.24	0.24	1.31	1.23	0.98	1.10	1.18	1.06	1.08	1.83	1.55	1.58	1.44	1.56	1.68	1.41	0.81	0.94	0.99	0.77	0.79	0.84	0.82
La (ppm)	7	17	17	41	39	31	32	11	14	12	13	13	13	13	45	53	52	35	56	56	35	5	4	4	3	3	3	3
Mn (ppm)	16	34	36	90	102	74	82	45	51	49	47	52	46	50	5	8	11	8	12	9	9	370	316	326	429	408	369	364
Mo (ppm)	1.3	1.5	1.5	2.8	2.7	2.3	2.2	4.7	4.9	4.2	4.0	4.5	4.0	4.0	2.9	2.9	2.8	3.3	3.3	3.1	3.3	2.4	2.9	2.6	3.9	4.0	3.2	3.1
Ni (ppm)	1.0	0.8	0.8	0.8	1.2	0.9	1.0	7.0	8.1	7.9	7.2	7.9	7.0	7.1	2.4	5.2	6.3	5.2	7.5	5.2	7.2	0.6	1.2	1.4	1.6	1.4	1.1	1.0
Pb (ppm)	2.4	4.3	4.3	7.7	7.9	8.1	8.5	9.6	10.2	7.8	8.8	9.5	8.9	8.1	18.2	16.3	15.8	20.2	14.2	14.5	20.4	12.5	51.7	52.9	26.4	26.1	17.2	16.4
Sb (ppm)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	<0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sc (ppm)	0.6	0.3	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.9	0.7	0.5	1.0	1.5	1.7	2.0	2.0	1.5	1.4
Sr (ppm)	1	2	3	5	4	4	4	27	35	30	31	32	32	30	6	7	7	7	9	8	7	9	6	7	3	3	3	3
Th (ppm)	1.1	2.9	3.0	7.9	8.0	6.0	6.0	6.7	7.1	7.1	7.0	7.3	7.3	7.1	14.6	16.7	17.2	20.8	16.9	17.3	20.3	19.1	20.9	21.4	19.8	20.1	19.5	19.8
U (ppm)	0.2	0.3	0.4	0.9	0.9	0.6	0.6	2.0	2.1	2.2	2.0	2.1	2.0	2.1	2.8	3.5	3.7	6.5	3.8	3.7	6.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
V (ppm)	<2	2	2	4	4	4	4	5	6	6	6	8	7	7	4	4	4	4	5	4	5	30	54	50	44	43	42	40
Zn (ppm)	1	4	4	7	7	5	6	17	18	19	17	20	17	19	5	7	9	6	9	7	6	52	40	42	56	55	49	50

i – inicial;



Tabela A11 – Listagem, códigos e quantificação relativa (%) dos taxa presentes nas lamas iniciais (i) e nas lamas após primeiro ensaio de maturação.

Códigos	TAXA	10 i	10D	16 i	16B	16D	19 i	19B	19D	L i	LB	LD
ADSA	<i>Achnanthes minutissima</i> (Kütz.) var. <i>saprophila</i> Kobayasi & Mayama	-	-	-	-	-	4.4	1.5	-	-	-	-
ACUR=PMTC	<i>Achnanthes curtissima</i> Carter= <i>Psammothidium curtissimum</i> (Carter) Aboal	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-
AEXG	<i>Achnanthes exigua</i> Grunow	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ADMI	<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Kütz.) Czarnecki	-	0.7	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-
AOBG=KOBG	<i>Achnanthes oblongella</i> Oestrup= <i>Karayevia oblongella</i> (Oestrup) Aboal	0.5	-	-	1.5	-	-	-	-	0.7	-	-
ASAT=ADSO	<i>Achnanthes subatomoides</i> (Hust.) Lange-Bertalot & Archibald= <i>Achnantheidium subatomoides</i> (Hustedt) Monnier, Lange-Bertalot & Ector	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-
AUGR	<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	4	2.5	-	1.7	1.0	-	-	-	-	-	-
	<i>Brachysira brachysira</i>	-	-	-	-	-	0.2	0.3	0.2	-	-	-
CHYA	<i>Caloneis hyalina</i> Hustedt	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-
CATO	<i>Cyclotella atomus</i> Hustedt	1.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DCBI	<i>Diadesmis contenta</i> Grun. var. <i>biceps</i> (Grun. in V.H.) Hamilton	-	1.0	-	-	-	2.4	1.5	4.4	-	-	-
DGPE=DPER	<i>Diadesmis gallica</i> var. <i>perpusilla</i> (Grunow) Lange-Bertalot= <i>Diadesmis perpusilla</i> (Grunow) D.G.Mann in Round & al.	-	-	-	0.2	0.5	-	0.5	-	-	-	-
DITE	<i>Diatoma cf. tenuis</i>	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ENPE	<i>Encyonema perpusilla</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-
EBIL	<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehr.) Mills	-	-	-	1.2	0.5	-	-	1.2	-	-	-
EMUC	<i>Eunotia bilunaris</i> var. <i>mucophila</i> Lange-Bertalot	-	0.5	-	-	-	1.2	1.0	-	1.0	2.1	-
EFAB	<i>Eunotia cf. faba</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8	-	-
EUIN	<i>Eunotia cf. intermedia</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	21.0	8.2	2.5
EUPA	<i>Eunotia cf. paludosa</i> (W. Smith) Reimer	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	5.1	11.4
EEXI	<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	-	0.2	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
EOMI	<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	-	0.7	-	1.2	0.5	3.6	-	1.5	-	-	-
EPEC	<i>Eunotia pectinalis</i> (Dilwyn) Rabh.	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-
SBRV	<i>Fragilaria brevistriata</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-
FCVA	<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres var. <i>vaucheriae</i> (Kütz.) Lange-Bertalot	5	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-
FEXI	<i>Fragilaria exigua</i> Grunow	-	-	-	-	-	1.7	1.3	0.7	-	-	-
FPIN=SSMU	<i>Fragilaria pinnata</i> Ehrenberg= <i>Staurosira mutabilis</i> (Wm Smith) Grunow	-	2.2	-	-	0.5	1.9	1.3	-	-	-	-

Tabela A11 (continuação) – Listagem, códigos e quantificação relativa (%) dos taxa presentes nas lamas iniciais (i) e nas lamas após primeiro ensaio de maturação.

Códigos	TAXA	10 i	10D	16 i	16B	16D	19 i	19B	19D	L i	LB	LD
FPCO=SPCO	<i>Fragilaria pseudoconstruens</i> Marciniak= <i>Staurosira pseudoconstruens</i> (Marciniak) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
FULN	<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch) Lange-Bertalot var. <i>ulna</i>	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FRHO	<i>Frustulia rhomboides</i> (Ehr.) De Toni	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	-
FRSA	<i>Frustulia var saxonica</i> (Rahb.) De Toni	-	-	-	-	-	-	-	-	5.7	-	-
GACC	<i>Geissleria acceptata</i> (Hust.) Lange-Bertalot & Metzeltin	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
GPAR	<i>Gomphonema parvulum</i> (Kütz.) Grunow	8.5	1.7	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-
GPUM	<i>Gomphonema pumilum</i> (Grunow) Reichardt & Lange-Bertalot	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HAMP	<i>Hantzschia amphioxys</i> (Ehr.) Grunow in Cleve et Grunow 1880	-	-	-	-	-	1.0	-	-	0.2	-	-
HSUT	<i>Hippodonta subtilissima</i> Lange-Bertalot Metzeltin & Witkowski	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
LMUT	<i>Lutica mutica</i> (Kütz) D.G. Mann	-	0.5	-	-	-	1.0	-	0.5	-	-	-
MFOB	<i>Mayamaea fossalis</i> var. <i>obsidialis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NAPE=MPIM	<i>Navicula atomus</i> (Kützing) Grunow var. <i>permitis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot= <i>Mayamaea permitis</i> (Hustedt) Bruder & Medlin	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NSOR=CHSO	<i>Navicula</i> cf. <i>soehrensii</i> Krasske= <i>Chamaepinnularia soehrensii</i> (Krass.) Lange-Bertalot & Krammer	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-
NBRM=CSMU	<i>Navicula</i> cf. <i>bremensis</i> Hustedt= <i>Chamaepinnularia submuscolica</i> (Krasske) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	10.8	23.6	10.0
NCRY	<i>Navicula cryptocephala</i> Kützing	1	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-
NFES	<i>Navicula festiva</i> Krasske	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1	-	-
NMED=CHME	<i>Navicula mediocris</i> Krasske= <i>Chamaepinnularia mediocris</i> (Krasske) Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	-	-	-	13.1	49.7	15.4
NRCH	<i>Navicula reichardtiana</i> Lange-Bertalot	2.5	-	-	-	-	10.7	-	6.5	-	-	-
NAVI	<i>Navicula</i> sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.0	-
NTEN	<i>Navicula tenelloides</i> Hust.	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
NTRI	<i>Navicula tridentula</i> Krasske	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
NVRO=NROS	<i>Navicula viridula</i> (Kützing) Ehr. var. <i>rostellata</i> (Kützing) Cleve= <i>Navicula rostellata</i> Kützing	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NISP	<i>Nitzschia</i> Hassal	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
NAMP	<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow f. <i>amphibia</i>	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NCLA	<i>Nitzschia clausii</i> Hantzsch	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
NIFR	<i>Nitzschia frustulum</i> (Kützing) Grunow	-	-	-	9.0	3.6	1.0	2.8	2.2	-	-	-

Tabela A11 (continuação) – Listagem, códigos e quantificação relativa (%) dos taxa presentes nas lamas iniciais (i) e nas lamas após primeiro ensaio de maturação.

[illegible]

Tabela A.12 - Análise bacteriológica (coliformes totais e microrganismos cultiváveis) das lamas vulcânicas iniciais (i) e sujeitas ao primeiro ensaio de maturação.

Amostra	Coliformes totais (nº indivíduos /ml)		Microrganismos totais - 37°C/48h (nº indivíduos /ml)			Microrganismos totais - 22°C/72h (nº indivíduos/ml)		
	19-11-2009	20-02-2010	19-11-2009	29-12-2009	20-01-2010	19-11-2009	29-12-2009	20-01-2010
10i	0		25			3		
10A		0		440	175		650	0
10B		0		6100	6100		5300	550
10C		0		0	0		3500	1750
10D		0		9650	9650		15300	11550
10E		0		0	0		9900	5775
10F		0		260	260		incontável	5475
16i	75		25			43		
16A		0		0	75		1550	1000
16B		0		100	75		500	50
16C		0		0	0		9800	0
16D		0		135	135		3250	1075
16E		0		0	50		290	975
16F		0		65	65		245	0
19i	75		0			93		
19A		0		0	0		4100	0
19B		0		490	490		15950	1050
19C		0		0	0		3150	50
19D		0		295	295		3800	0
19E		13		0	50		5900	325
19F		0		0	0		380	375
Li	5		88			6		
LA		1513		193600	188000		219200	277000
LB		1750		65200	42500		25075	32467
LC		1575		213400	527000		22785	226500
LD		1000		103600	87850		19600	4800
LE		812.5		278200	630000		145000	370000
LF		112.5		264000	464500		9600	343000

Tabela A13 – Resultados geoquímicos da análise da água colhida perto do balneário termal, água das Furnas e mistura das duas águas anteriores utilizada no segundo ensaio de maturação.

Elemento químico		Água Balneário	Água Furnas	Mistura 1:1
HCO ₃	ppm	1000	972	1085
Cl ⁻	ppm	78	308	156
NO ₃ ⁻	ppm	<1	<1	<1
SO ₄ ³⁻	ppm	10	61	35
Ag	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
Al	ppb	7	191	82
As	ppb	33.2	3612.8	1382.5
Au	ppb	0.28	2.22	<0.05
B	ppb	1010	17001	8057
Ba	ppb	0.76	1.13	2.05
Be	ppb	7.07	3.62	4.79
Bi	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
Br	ppb	237	806	448
Ca	ppm	25.18	2.79	16.03
Cd	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
Ce	ppb	0.03	0.02	0.02
Co	ppb	<0.02	0.04	<0.02
Cr	ppb	15.3	16.3	13.1
Cs	ppb	1.72	12.56	6.37
Cu	ppb	0.3	2.6	0.9
Dy	ppb	0.01	<0.01	<0.01
Er	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Eu	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	ppb	1359	<10	551
Ga	ppb	<0.05	16.26	6.88
Gd	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Ge	ppb	5.96	62.85	28.88
Hf	ppb	<0.02	<0.02	<0.02
Hg	ppb	<0.1	<0.1	<0.1
Ho	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
In	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
K	ppm	52.2	23.76	31.93
La	ppb	0.03	<0.01	<0.01
Li	ppb	192.4	313.9	236.6
Lu	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	ppm	18	0.07	6.94

Elemento químico		Água Balneário	Água Furnas	Mistura 1:1
Mn	ppb	158.68	23.97	207.96
Mo	ppb	3.2	16.1	8.6
Na	ppm	257.47	491.06	373.56
Nb	ppb	0.45	0.04	0.2
Nd	ppb	0.03	<0.01	<0.01
Ni	ppb	<0.2	0.9	0.3
P	ppb	343	25	739
Pb	ppb	<0.1	<0.1	0.2
Pd	ppb	<0.2	<0.2	<0.2
Pr	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Pt	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Rb	ppb	150.82	205.11	147.29
Re	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Rh	ppb	0.01	0.01	<0.01
Ru	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
S	ppm	3	26	15
Sb	ppb	<0.05	69.43	30.51
Sc	ppb	<1	<1	<1
Se	ppb	0.8	2.5	1.2
Si	ppb	139648	210133	136614
Sm	ppb	<0.02	<0.02	<0.02
Sn	ppb	<0.05	0.09	<0.05
Sr	ppb	74.13	26.42	47.14
Ta	ppb	<0.02	<0.02	<0.02
Tb	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Te	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
Th	ppb	<0.05	<0.05	<0.05
Ti	ppb	22	27	19
Tl	ppb	<0.01	0.01	<0.01
Tm	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
U	ppb	<0.02	<0.02	<0.02
V	ppb	0.5	2.5	1.3
W	ppb	2.89	89.62	42.61
Y	ppb	0.11	0.04	0.02
Yb	ppb	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	ppb	6.6	3.9	10.1
Zr	ppb	0.15	0.04	0.03

Tabela A14.1 – Evolução do pH (valor médio de duas medições) nos tanques de maturação ao longo do período de maturação (são apresentadas o dia e mês de medição).

Amostra	09/04	DP	23/04	DP	10/05	DP	21/05	DP	09/06	DP	25/06	DP	09/07	DP	23/07	DP	09/08	DP
FURC	2.9	0.0	2.6	0.0	2.3	0.0	2.3	0.1	2.2	0.1	2.3	0.0	2.2	0.1	2.2	0.1	2.3	0.0
FUR1	3.6	0.1	3.2	0.0	3.5	0.6	4.0	0.3	4.5	0.8	4.7	0.4	5.1	1.1	6.1	0.3	7.8	0.0
FUR2	3.6	0.1	3.2	0.1	3.2	0.2	3.6	0.4	3.9	0.3	4.5	0.7	4.6	0.0	6.1	1.3	7.5	0.3
FUR3	3.6	0.0	3.2	0.1	3.7	0.4	3.9	0.5	4.4	0.6	5.0	0.1	6.0	0.8	7.3	0.6	8.1	0.1
FUR4	3.5	0.0	3.1	0.1	3.3	0.3	3.8	0.1	3.7	0.2	5.2	1.5	5.6	0.8	6.5	1.1	8.0	0.0
LAGC	4.0	0.0	2.7	0.0	1.9	0.0	1.6	0.0	1.2	0.1	1.2	0.0	1.2	0.0	1.0	0.0	0.9	0.0
LAG1	4.5	0.2	3.0	0.0	1.9	0.1	1.6	0.0	1.4	0.0	1.4	0.0	1.4	0.0	1.2	0.0	1.3	0.0
LAG2	4.5	0.0	2.6	0.2	1.8	0.1	1.5	0.0	1.2	0.0	1.2	0.0	1.2	0.1	1.0	0.1	1.1	0.0
LAG3	4.4	0.2	2.7	0.2	1.5	0.1	1.6	0.0	1.3	0.0	1.4	0.0	1.3	0.0	1.2	0.1	1.3	0.0
LAG4	4.4	0.1	2.5	0.3	1.7	0.1	1.6	0.0	1.2	0.0	1.3	0.0	1.2	0.2	1.0	0.0	1.1	0.0
BENTC	9.4	0.0	8.9	0.0	8.8	0.1	8.7	0.0	8.9	0.2	8.9	0.1	9.0	0.0	8.9	0.3	9.0	0.2
BENT1	8.9	0.0	8.7	0.1	8.8	0.0	8.8	0.0	8.9	0.0	8.8	0.0	8.8	0.1	8.7	0.1	8.9	0.0
BENT2	8.9	0.0	8.7	0.0	8.7	0.0	8.8	0.0	8.8	0.0	8.9	0.0	8.8	0.0	8.7	0.0	8.8	0.0
BENT3	9.0	0.1	8.7	0.0	8.9	0.1	8.8	0.1	8.8	0.0	8.9	0.0	8.9	0.1	8.7	0.1	8.9	0.0
BENT4	8.9	0.0	8.7	0.1	8.8	0.0	8.8	0.0	8.7	0.0	8.9	0.0	8.7	0.1	8.7	0.0	8.8	0.1

D.P. – Desvio padrão.

Tabela A14.2 – Valor médio de temperatura (°C) medido nos tanques de maturação ao longo do período de maturação (são apresentados o dia e o mês de medição).

Amostra	09/04	DP	23/04	DP	10/05	DP	21/05	DP	09/06	DP	25/06	DP	09/07	DP	23/07	DP	09/08	DP
FURC	20.8	0.7	19.7	0.4	20.5	0.2	21.2	0.1	19.6	0.1	20.4	0.1	21.4	0.1	20.0	0.1	21.4	0.3
FUR1	21.1	0.2	19.8	0.4	20.4	0.4	20.8	0.8	19.9	0.3	20.5	0.1	21.5	0.2	20.0	0.1	21.5	0.1
FUR2	21.4	0.6	20.1	0.5	20.5	0.2	21.2	0.4	20.1	0.4	20.6	0.1	21.5	0.2	20.4	0.1	22.2	0.1
FUR3	21.3	0.6	22.0	0.3	21.4	0.1	22.6	0.0	21.0	0.3	21.2	0.3	22.3	0.1	20.9	0.2	22.2	0.1
FUR4	21.2	0.8	21.7	0.6	21.3	0.3	22.5	0.1	20.7	0.0	20.7	0.1	22.2	0.1	20.8	0.4	21.8	0.3
LAGC	21.3	0.6	20.2	0.5	20.3	0.4	20.5	0.4	19.8	0.1	20.3	0.0	21.9	0.5	20.2	0.1	21.3	0.1
LAG1	21.4	0.6	20.2	0.5	20.5	0.6	21.0	0.6	19.8	0.4	20.7	0.3	21.9	0.6	20.5	0.7	21.9	0.1
LAG2	21.7	0.7	20.0	0.4	20.4	0.4	20.9	0.6	19.9	0.2	20.8	0.1	21.7	0.1	20.4	0.1	22.3	0.6
LAG3	21.1	0.4	22.1	0.2	21.3	0.1	22.7	0.1	20.6	0.1	21.4	0.1	22.6	0.2	21.4	0.1	22.0	0.1
LAG4	21.8	0.8	21.9	0.3	21.3	0.1	21.4	0.1	20.3	0.2	21.0	0.1	22.6	0.4	21.0	0.0	22.1	0.2
BENTC	20.6	0.5	19.9	0.2	20.3	0.1	20.0	0.4	19.8	0.1	20.5	0.2	21.5	0.1	20.3	0.1	21.2	0.2
BENT1	20.7	0.4	20.2	0.3	20.7	0.0	21.3	0.1	19.9	0.2	20.6	0.5	22.1	0.2	20.4	0.4	21.9	0.3
BENT2	21.0	1.0	19.9	0.6	20.6	0.2	21.4	0.4	20.0	0.4	20.7	0.1	21.8	0.5	20.3	0.1	22.4	0.1
BENT3	21.1	0.5	21.7	0.4	21.2	0.1	22.2	0.2	20.5	0.2	21.5	0.6	22.2	0.1	21.4	0.2	22.8	0.2
BENT4	21.1	0.7	21.8	0.3	21.0	0.1	22.4	0.5	20.4	0.5	21.4	0.6	22.3	0.1	21.1	0.0	22.3	0.1

D.P. – Desvio padrão.

Tabela A15 – Listagem e quantificação relativa (%) dos taxa presentes no inóculo e nas lamas após o segundo ensaio de maturação.

Taxa	Inóc.	FURC	FUR1	FUR2	FUR3	FUR4	BENT1	BENT2	BENT3	BENT4
<i>Achnantheidium minutissimum</i> (Küt.) Czarnecki	-	-	0.8	-	-	0.8	-	-	-	-
<i>Amphora inariensis</i> Krammer	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	-	0.3	0.3	0.3	0.5	1.5	-	-	-	-
<i>Diademsis contenta</i> Grun. var. <i>biceps</i> (Grun. in V.H.) Hamilton	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-
<i>Diatoma mesodon</i> (Ehr.) Kützing	0.3	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
<i>Eolimna minima</i> (Grunow) Lange-Bertalot	2.0	-	-	0.8	0.5	-	-	-	-	-
<i>Eunotia bilunaris</i> (Ehr.) Mills	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Eunotia bilunaris</i> var. <i>mucophila</i> Lange-Bertalot	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-
<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson ex Kützing) Rabenhorst	0.7	-	-	0.3	-	0.5	-	-	-	-
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazieres	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
<i>Fragilaria pinnata</i> Ehrenberg= <i>Staurosira mutabilis</i> (Wm Smith) Grunow	3.3	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fragilaria ulna</i> (Nitzsch) Lange-Bertalot	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
<i>Gomphonema minutum</i> (Ag.) Agardh	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kütz.) Grunow	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-
<i>Navicula atomus</i> (Kützing) Grunow var. <i>permitis</i> (Hustedt) Lange-Bertalot= <i>Mayamaea permitis</i> (Hustedt) Bruder & Medlin	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
<i>Navicula ignota</i> Krasske var. <i>acceptata</i> (Hust) Lange-Bertalot = <i>Geissleria acceptata</i> (Hust) Lange-Bertalot & Metzeltin	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
<i>Navicula veneta</i> Kützing	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Nitzschia amphibia</i> Grunow	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-
<i>Nitzschia communis</i> Rabenhorst	-	-	-	-	-	-	90.8	75.0	92.8	75.8
<i>Nitzschia fonticola</i> Grunow	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
<i>Nitzschia frustulum</i> (Küt.) Grunow	-	-	0.5	0.5	-	0.8	0.8	18.8	2.8	15.5
<i>Nitzschia inconspicua</i> Grunow	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
<i>Nitzschia perminuta</i> Grunow in V. Heurck	0.7	-	-	-	-	-	3.0	4.5	2.8	2.0
<i>Nitzschia sinuata</i> (Thwaites) Grunow var. <i>delognei</i> (Grunow) Lange-Bertalot	0.3	-	-	-	1.3	0.5	-	-	-	-
<i>Nitzschia</i> cf. <i>thermalis</i> (Küt.) Auerswald in Rabenhorst var. <i>minor</i> (Hilse) Grunow	71.7	98.8	98.3	95.8	95.5	92.8	-	-	-	-
<i>Pinnularia</i> cf. <i>interruptiformis</i> Krammer	15.7	-	-	-	1.0	0.5	-	0.8	0.5	6.8
<i>Pinnularia subgibba</i> Krammer	0.7	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-

Tabela A15 (continuação) – Listagem e quantificação relativa (%) dos taxa presentes no inóculo e nas lamas após o segundo ensaio de maturação.

Taxa	Inóc.	FURC	FUR1	FUR2	FUR3	FUR4	BENT1	BENT2	BENT3	BENT4
<i>Planothidium lanceolatum</i> (Brebisson ex Kützing) Lange-Bertalot	1.0	0.8	-	0.8	-	0.8	-	0.8	-	-
<i>Rhopalodia brebissonii</i> Krammer	-	-	-	-	-	-	5.5	-	1.3	-

Inóc – Inóculo; FUR – amostra das Furnas; BENT – amostra bentonítica; C – Controlo; 1, 2, 3, 4 – Condições de maturação.



Tabela A.16 - Análise bacteriológica (coliformes totais e microrganismos cultiváveis) das lamas vulcânicas iniciais (i) e sujeitas ao segundo ensaio de maturação.

Amostra	Coliformes totais (nº indivíduos /ml)		Microrganismos totais - 37°C/48h (nº indivíduos /ml)			Microrganismos totais - 22°C/72h (nº indivíduos /ml)		
	09-04-2010	09-08-2010	09-04-2010	09-06-2010	09-08-2010	09-04-2010	09-06-2010	09-08-2010
Água das Furnas	0.78		3.5			0		
Água do Balneário	0.02		0			0		
Inóculo	1382.50		652			incontável		
FURi	10.5		1.5			13.5		
FURC		0.5		20	0		0	165
FUR1		3.5		393000	670000		14300	645000
FUR2		0.5		133500	49000		27500	61000
FUR3		1.5		311000	59000		27650	68750
FUR4		4.0		172000	67000		20375	63250
LAGi	1		2			3		
LAGC		0.0		30	0		0	250
LAG1		0.0		30	9		5	400
LAG2		0.0		0	65		5	450
LAG3		0.0		5	35		0	1550
LAG4		0.0		10	6		20	500
BENTi	834		incontável			1406		
BENTC		900		121000	57000		228000	94000
BENT1		600		161000	79250		293000	69500
BENT2		850		165500	113500		357500	100000
BENT3		700		198000	425		249000	510
BENT4		1200		191500	513		266000	795